

**T.C.  
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**KATYONİK HİDROJELLERİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE ANYONİK BOYA  
GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

**Hilal Nur DUYKOP**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Ali DELİBAŞ**

**YOZGAT 2020**



**T.C.  
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**KATYONİK HİDROJELLERİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE ANYONİK BOYA  
GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

**Hilal Nur DUYKOP**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Ali DELİBAŞ**

**İkinci Danışman  
Doç. Dr. Ayşe BENK**

**Bu çalışma, Yozgat Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 6601-FBE/19-257 kodu ile desteklenmiştir.**

**YOZGAT 2020**



# YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ

## TEZ ONAY FORMU

T.C.  
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programı 70110116014 numaralı öğrencisi Hilal Nur DUYKOP'un hazırladığı “**Katyonik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Anyonik Boya Gideriminde Kullanılması**” başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 21/01/2020 Salı günü saat 11:00'da yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

**Başkan** : Doç.Dr. Zülfikar TEMOÇİN

**Jüri Üyesi (Danışman)** : Doç.Dr. Ali DELİBAŞ

**Jüri Üyesi** : Doç.Dr. Ramazan COŞKUN

### ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 06.02.2020 tarih ve 6... sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

06.02.2020

Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI  
Müdür



# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>v</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>vii</b>
<b>TABLolar LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>KISALTMALAR LİSTESİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>3</b>
2.1. Hidrojeller .....	3
2.1.1. Hidrojellerin yan grupları .....	6
2.1.2. Hidrojellerin Sentez Yöntemleri.....	6
2.1.3. Fiziksel Çapraz Bağlı Hidrojeller .....	6
2.1.4. Kimyasal Çapraz Bağlı Hidrojeller .....	6
2.2. Adsorpsiyon.....	7
2.2.1. Adsorpsiyon Türleri.....	7
2.2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	8
2.2.3. Adsorpsiyon İzotermi .....	9
2.2.3.1. Freundlich izotermi .....	10
2.2.3.2. Langmuir izotermi .....	10
2.2.3.3. Temkin İzotermi .....	11
2.2.4. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	11
2.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	11
2.2.5.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model.....	14
2.2.5.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model.....	14
2.2.5.3. Parçacık İçi Difüzyon .....	15
2.3. Literatür Bilgisi .....	15
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>19</b>
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Materyaller .....	19
3.2. Cihazlar .....	20
3.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM).....	20
3.2.2. Morötesi-Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-Vis) .....	21

3.2.3. Termal Analiz Cihazı (TG-DTA/DSC) .....	21
3.2.4. FT-IR Spektrofotometre Cihazı .....	22
3.3. Deneysel Yöntem .....	23
3.3.1. Hidrojellerin Sentezi .....	23
3.3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler .....	25
3.3.3. Şişme Çalışmaları .....	25
3.3.4. Adsorban Olarak Kullanılan Hidrojellerin Nötral Yük Noktasının Belirlenmesi .....	26
3.3.5. Adsorpsiyon Çalışmaları .....	26
3.3.6. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları .....	28
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>29</b>
4.1. Karakterizasyon Çalışmaları .....	29
4.1.1. FTIR Çalışmaları .....	29
4.1.2. SEM-EDAX Sonuçları .....	30
4.1.3. TGA Sonuçları .....	33
4.1.4. Nötral Yük Noktası Çalışma Sonuçları .....	34
4.2. Hidrojellerin Şişme Çalışmaları .....	36
4.2.1. Şişmeye pH Etkisi .....	36
4.2.2. Şişmeye Ortam Sıcaklığının Etkisi .....	37
4.2.3. Şişmeye Elektrolit Etkisi .....	38
4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları .....	39
4.3.1. Adsorpsiyona pH Etkisi .....	39
4.3.2. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi .....	40
4.3.3. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi .....	42
4.3.4. Adsorpsiyona Boya Konsantrasyonunun Etkisi .....	44
4.3.5. Adsorpsiyona İyonik Şiddet Etkisi .....	47
4.3.6. Adsorpsiyona Sıcaklık Etkisi .....	47
4.4. Adsorpsiyon İzotermi Çalışma Sonuçları .....	49
4.5. Termodinamik Çalışma Sonuçları .....	52
4.6. Adsorpsiyon Kinetik Çalışma Sonuçları .....	55
<b>5. SONUÇLAR .....</b>	<b>59</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>61</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>62</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>69</b>

# KATYONİK HİDROJELLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ANYONİK BOYA GİDERİMİNDE KULLANILMASI

**Hilal Nur DUYKOP**

**Yozgat Bozok Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**2020; Sayfa;69**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ali DELİBAŞ  
İkinci Danışman: Doç. Dr. Ayşe BENK**

## ÖZET

Tehlikeli doğası nedeniyle toksik boyaların neden olduğu çevre kirliliğinin artması büyük bir endişe konusudur. Biyobozunur olmayan ve yüksek derecede toksik boyaların küçük miktarları bile insanlığa ve doğaya ciddi zararlar verebilmektedir. Boya üretiminden, boya değirmenlerinden çıkan atıklar ve tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar sonucu oluşan atık sulardan boyanın uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerden bir tanesi de adsorpsiyon yöntemidir. Adsorban geliştirme çalışmaları kapsamında, MOEAMCl ve MAAM monomerleri ile N,N metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcısı ve potasyum persülfat radikalik başlatıcısı kullanılarak hidrojeller hazırlandı. Hazırlanan hidrojeller FTIR, SEM, EDAX ve TGA analizleri ile karakterize edildi. Hazırlanan hidrojellerin farklı ortamlarda (pH=2,4,8 ve 9 tampon çözeltileri ile üre ve NaCl çözeltileri) ve sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) şişme çalışmaları gerçekleştirildi. Ayrıca sentezlenen hidrojellerin anyonik boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Bu amaçla adsorpsiyon çalışmalarında kirletici olarak anyonik boya olan Metil Oranj (MO) kullanıldı. MOEAMCl-MAAM (75:25 ve 50:50) (HD-2 ve HD-3) monomer besleme oranlarında hazırlanan hidrojellerin MO gideriminde etkin olduğu bulundu. HD-2 ve HD-3 hidrojellerine MO adsorpsiyonunda, ortam pH'sının, adsorban miktarının, sürenin, boya başlangıç derişiminin, sıcaklığın ve ortam matriksinin

etkileri araştırıldı. Adsorbsiyon alışmaları için uygun pH değerinin 9, adsorpsiyon suresinin 6 saat ve adsorban miktarının 0,1 g olduğu belirlendi. Optimum adsorpsiyon şartlarında HD-2 ve HD-3 hidrojelleri için 1000 ppm MO derişiminde boya giderimi %89,4 ve %90,9 ve adsorpsiyon kapasiteleri 950 ve 994 mg/g olarak belirlendi. Her iki hidrojele MO adsorpsiyonunun adsorban miktarı ve sıcaklık artışı ile azaldığı ancak ortam matriksinden çok fazla etkilenmediği gözlendi. Ayrıca adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kinetiği üzerinde de çalışmalar yapıldı ve uygun izoterm modeli Freundlich izotermi olarak belirlendi. Kinetik çalışmalara göre ise HD-3 hidrojelinin incelenen tüm kinetik modellere HD-2'ye göre daha fazla uyduğu anlaşıldı. Termodinamik parametrelere göre MO boya giderimin ekzotermik olduğu anlaşıldı. Yapılan alışmalar neticesinde elde edilen adsorbanın boya giderimi için kullanılabileceği sonucuna ulaşıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Katyonik hidrojel, Metil oranj, Adsorpsiyon



# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CATIONIC HYDROGELS AND ITS USE IN ANIONIC DYE REMOVAL**

**Hilal Nur DUYKOP**

**Yozgat Bozok University  
Graduate School of Natural ve Applied Sciences  
Department of Chemistry  
Master of Science Thesis,**

**2020; Page;69**

**Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Ali DELİBAŞ**

**Second Supervisor: Assoc. Prof. Ayşe BENK**

## **ABSTRACT**

The increase in environmental pollution caused by toxic dyes due to its dangerous nature is a major concern. Even small amounts of non-biodegradable and highly toxic dyes can cause serious harm to humanity and nature. Adsorption method is one of the methods used to remove the paint from the wastes from paint production, dye mills and the wastes formed as a result of the dyes used in the textile industry. Within the scope of adsorbent development studies, hydrogels were prepared using MOEAMCl and MAAm monomers, N, N methylene bisacrylamide crosslinker and potassium persulfate radicalic initiator. The prepared hydrogels were characterized by FTIR, SEM, EDAX and TGA analysis. The swelling studies of the prepared hydrogels in different medium (pH = 2,4,8 and 9 buffer solutions and urea and NaCl solutions) and temperatures (25 °C, 35 °C, 45 °C and 55 °C) were carried out. In addition, the use of synthesized hydrogels as an adsorbent for anionic dye removal was investigated. For this purpose, anionic dye Methyl Orange (MO) was used as a contaminant in adsorption studies. It was found that the hydrogels prepared in the MOEAMCl-MAAm (75:25 and 50:50) (HD-2 and HD-3) monomer feed ratios are effective in MO removal. Effects of medium pH, amount of adsorbent, time, dye initial concentration, temperature and matrix in MO adsorption to HD-2 and HD-3 hydrogels were investigated. The optimum pH, adsorption time and the amount of adsorbent was found 9, 6 hours and 0.1 g, respectively. Under optimum adsorption conditions, dye removal at 1000 ppm MO concentration for HD-2 and HD-3

hydrogels was determined as 89.4% and 90.9% and adsorption capacities as 950 and 994 mg/g. It was observed that MO adsorption to both hydrogels decreased with the amount of adsorbent and temperature increase, but it was not affected by the medium matrix. In addition, studies were conducted on adsorption isotherms and adsorption kinetics, and the appropriate isotherm model was determined as Freundlich isotherm. According to kinetic studies, it was understood that HD-3 hydrogel fits more to all kinetic models examined than HD-2. According to thermodynamic parameters, MO dye removal was found to be exothermic. As a result of the studies, it was concluded that the adsorbent obtained can be used for dye removal.

**Key Words:** Cationic hydrogel, Methyl orange, Adsorption

## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma s¼recinde bilgi birikimi ve tec¼beleriyle her konuda yardımcı olan danışman hocam Sayın Do. Dr. Ali DELİBAŞ'a sonsuz saygı, sevgi ve Ő¼kranlarımı sunarım.

Ayrıca y¼ksek lisansım boyunca laboratuvar çalıŐmalarımnda ve diğer b¼t¼n teorik çalıŐmalarımnda hiçbir Şekilde yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ramazan COŞKUN hocama sevgi, saygı ve Ő¼kranlarımı sunmaktan mutluluk duyarım. Ayrıca bu çalıŐmayı destekleyen Yozgat Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (6601-FBE/19-257) ve Yozgat Bozok Üniversitesi Kimya B¼l¼m¼nde çalışan t¼m oğretim elemanlarına da teŐekk¼r ederim.

Ayrıca çalıŐmalarım s¼recinde yanımda bulunan sevgili arkadaŐım Elif BULAT'a teŐekk¼r¼ bir borç bilirim.

T¼m eğitim hayatım boyunca destek ve sevgilerini benden esirgemeyen sevgili babam Metin DUYKOP, annem Elif DUYKOP ve kardeŐim Yasin DUYKOP'a çok teŐekk¼r ederim.

## TABLÖLAR LİSTESİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>Tablo 3.1.</b> Hidrojellerin üretiminde kullanılan kimyasal maddeler .....	19
<b>Tablo 3.2.</b> Sentezlenen hidrojelleri hazırlama reçetesi.....	23
<b>Tablo 4.1.</b> Adsorpsiyon kapasitelerinin literatür ile karşılaştırılması.....	45
<b>Tablo 4.2</b> İzoterm eğrilerinden elde edilen değerler .....	51
<b>Tablo 4.3</b> Termodinamik nicelikler.....	56
<b>Tablo 4.4</b> HD-2 ve HD-3 Hidrojellerinin MO adsorpsiyonu için kinetik değerler .....	59

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 3.1. Metil Oranj'ın kimyasal yapısı. ....	19
Şekil 3.2. Çalışmalarda kullanılan SEM cihazı. ....	20
Şekil 3.3. UV-Visspektrofotometre Cihazı. ....	21
Şekil 3.4. TGA-DTA- DSC Cihazı. ....	22
Şekil 3.5. FT-TR Spektrofotometre Cihazı. ....	22
Şekil 3.6 Poli(MOEAMCl-ko-MAAm-ko-MBAAm) hidrojelinin yapısı. ....	24
Şekil 3.7. Sentezlenen ve boya adsorplamış hidrojellerin görüntüsü. ....	26
Şekil 3.8. Kuru ve şişmiş hidrojellerin dijital görüntüsü. ....	27
Şekil 3.9. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan çalkalayıcı. ....	28
Şekil 4.1. HD-1, HD-3 ve HD-5 Hidrojellerinin FTIR spektrum görüntüleri. ....	29
Şekil 4.2. HD-1 a) x5000 b) x10000 SEM görüntüleri. ....	30
Şekil 4.3. HD-3 a) x5000 b) x10000 SEM görüntüleri. ....	31
Şekil 4.4. HD-5 a) x5000 b) x10000 SEM görüntüleri. ....	31
Şekil 4.5. HD-3 MO a) x5000 b) x10000 SEM görüntüleri. ....	32
Şekil 4.6. HD-3 MO SEM-EDAX görüntüsü. ....	32
Şekil 4.7. Hazırlanan hidrojellerin sıcaklıkla kütle değişim eğrileri. ....	33
Şekil 4.8. HD-2 hidrojelinin nötral yük noktası grafiği (T=25 °C, Ci=50 ppm, V=50mL, m=0.1 g, t=6 s) ....	34
Şekil 4.9. HD-3 hidrojelinin nötral yük noktası grafiği (T=25 °C, Ci=50 ppm, V=50mL, m=0.1 g, t=6 s) ....	35
Şekil 4.10. Hidrojellerin % şişme değerlerinin pH ile değişimi grafiği (T=25 °C, m=0,1 g, t=24 s). ....	36
Şekil 4.11. Hidrojellerin % şişme değerlerinin saf sudaki değişimi (T=25 °C, m=0,1 g, t=24 s) ....	36

<b>Şekil 4.12.</b> Hidrojellerin % şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimi grafiği (pH=9,T=25 °C, m=0,1 g, t=6 s).....	37
<b>Şekil 4.13.</b> Hidrojellerin % şişme değerlerine elektrolit etkisi grafiği (T=25 °C, m=0,1 g, t=24 s).....	38
<b>Şekil 4.14.</b> HD-1, HD-2, HD-3, HD-4 ve HD-5 Hidrojellerinin MO adsorpsiyonunda pH etkisi (C <sub>MO</sub> =100 ppm pH=9, T=25 °C, V=50 mL, m=0,1 g, t=6 s) .....	39
<b>Şekil 4.15.</b> HD-2 ve HD-3 Hidrojelinin MO adsorpsiyonunda pH etkisi (C <sub>MO</sub> =100 ppm, T=25 °C, V=50 mL, m=0,1 g, t=6 s).....	40
<b>Şekil 4.16.</b> HD-2 ve HD-3 Hidrojelinin MO adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (C <sub>MO</sub> = 50 ppm, pH=9, V=50 mL, m=0,1 g, t=6 s).....	41
<b>Şekil 4.17.</b> HD-2 ve HD-3 Hidrojelinin MO adsorpsiyonunda sürenin etkisi (C <sub>MO</sub> =50 ppm, T=25 °C, V=50 mL, m=0,1 g, t=6 s).....	42
<b>Şekil 4.18.</b> HD-2 ve HD-3 Hidrojelinin MO adsorpsiyonunda sürenin etkisi (pH=9, T=25 °C, V=50 mL, m=0,1 g, t=6 s).....	43
<b>Şekil 4.19.</b> HD-2 ve HD-3 hidrojellerinin C-q grafiği (pH=9, T=25 °C, V=50 mL, m=0,1 g, t=6 s) .....	44
<b>Şekil 4.20.</b> HD-2 ve HD-3 hidrojellerinin C-BG(%) grafiği (pH=9, T=25 °C, V=50 mL, m=0,1 g, t=6 s).....	46
<b>Şekil 4.21.</b> Adsorpsiyona iyonik şiddetin etkisi (C <sub>MO</sub> =50 ppm, V=50 mL (25mL SDS), T:25 °C, m=0,1 g, t=6 s).....	47
<b>Şekil 4.22.</b> HD-2 Hidrojelinin MO adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (pH=9, V=50 mL, m=0,1 g, t=6 s).....	48
<b>Şekil 4.23.</b> HD-3 Hidrojelinin MO adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ( pH=9, V=50 mL, m=0,1 g, t=6 s).....	48
<b>Şekil 4.24.</b> HD-2 Hidrojelinin MO adsorpsiyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi... 52	
<b>Şekil 4.25.</b> HD-3 Hidrojelinin MO adsorpsiyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi... 52	
<b>Şekil 4.26.</b> HD-2 Hidrojelinin MO adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi .....	53

<b>Şekil 4.27.</b> HD-3 Hidrojelinin MO adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi .....	53
<b>Şekil 4.28.</b> HD-2 üzerine 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm ve 400 ppm'deki MO Adsorpsiyon termodinamiği, (pH=9, V=50 ml, m=0,1 g, t=6 s) .....	54
<b>Şekil 4.29.</b> HD-3 üzerine 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm ve 400 ppm'deki MO Adsorpsiyon termodinamiği, (pH=9, V=50 ml, m=0,1 g, t=6 s) .....	55
<b>Şekil 4.30.</b> HD-2 ve HD-3 için yalancı 1. dereceden kinetik model ( $C_{MO}= 50$ ppm) .....	57
<b>Şekil 4.31.</b> HD-2 ve HD-3 için yalancı 2. dereceden kinetik model ( $C_{MO}= 50$ ppm) .....	58
<b>Şekil 4.32.</b> HD-2 ve HD-3 için Parçacık içi difüzyon modeli ( $C_{MO}= 50$ ppm).....	58

## KISALTMALAR LİSTESİ

**FTIR:** Fourier transform infrared spektroskopisi

**UV-Vis:** Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi

**SEM:** Taramalı elektron mikroskopu

**XRD:** X-ışınları spektroskopisi

**MOEAMCl:** [2-(Metakriloiloksi)etil] trimetil amonyum klorür monomeri

**MAAm:** Metakrilamit monomeri

**KPS:** Potasyum persülfat

**Ç.B:** N,N-Metilen bisakrilamit

**MO:** Metil oranj

**SDS:** Sentetik deniz suyu



## 1. GİRİŞ

Çevre kirliliği insanlık için büyük tehlike arz etmeye başlamıştır. Çevre kirliliğinin neden olduğu su kirliliği önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Sudaki kirleticilerin önemli sınıflarından biri ise kullanım alanı her geçen gün artan boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler suya girdiği zaman su artık kullanım için güvenli olmaktan çıkar. Sudaki bu kirleticiler genellikle canlılar için tehlikelidir ve ekosistemi de etkiler. Bu nedenle, bu kirleticilerin sudan uzaklaştırılması insan sağlığı ve çevreye olumsuz etkilerinin önlenmesi elzem bir ihtiyaç haline gelmiştir. Dünyada ve ülkemizde boyar madde kullanım alanları ve gereksinimi gün geçtikçe artmaktadır. Kullanım alanları çok geniş olan sentetik boyar maddelerin %80'i tekstil sanayisinde, yün, pamuk, ipek, vb. boyanması için kullanılmaktadır. Tekstil sanayisinden sonra sentetik boyar maddeler; plastik sanayi, deri sanayi, sentetik lif üretim sanayi, lastik sanayi, kereste sanayi, selüloz ve kâğıt sanayi, kozmetik sanayi, ilaç sanayi, gıda sanayi, inşaat sanayi, cam ve porselen sanayi, otomotiv sanayi, makine sanayi, matbaacılık, güzel sanatlar, vb. alanlarda kullanılmaktadır [1]. Boyar maddelerin neredeyse tamamının toksik etkileri ve görüntü kirliliği oluşturması gibi nedenlerden ötürü, fabrika atık sularından uzaklaştırılması zorunlu hale gelmiştir. Boyar maddeler tabiatta biyolojik olarak parçalanamazlar. Ayrıca son yıllarda yapılan araştırmalar gösteriyor ki, piyasada bulunan yaklaşık 3200 adet azo boyar maddesinden 130 tanesi, belirli koşullar altında redüktif parçalanma sonucunda kanserojen arilamin bileşiklerini oluşturabilmektedir. Ayrıca doğal su kaynaklarına verilen boyalar atık sularda, suyun ışık geçirgenliğini azaltır ve bitkilerin fotosentezini olumsuz yönde etkiler [2]. Ortalama 1 kg ağırlığındaki herhangi bir elyaftan yapılmış kumaş veya malzemenin yıkanması için yaklaşık 100 L su kullanılması gerektiği düşünülürse, tekstil atık sularının arıtılmasının ne kadar önemli olduğu kolaylıkla anlaşılabilir [3]. Bu boyar maddelerden Anyonik boyar maddeler sınıfında bulunan Metil Oranj (MO), tekstil, baskı, kâğıt, ilaç, gıda endüstrisinde ve araştırma laboratuvarlarında, sanayilerde kullanılarak atık şeklinde sulara karışmakta ve böylece ciddi çevre kirliliğine yol açmaktadır. Metil Oranjın sulu çözeltisi zayıf asit gibi davrandığı için asit-baz indikatörü olarak analitik kimya laboratuvarlarında kullanılır [4]. Metil Oranjın bazik rengi sarı, asidik rengi ise kırmızıdır. pH geçiş aralığı 3,1- 4,4 arasındadır. Boyar maddelerin etkili bir şekilde

çözeltilerden giderilmesi için günümüzde aktifleştirilmiş karbon ve polimerik adsorbanlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak aktifleştirilmiş karbon metodunun pahalı olması ekonomik adsorbanların araştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Bu durumda çözeltilerden boya giderimi için yeni adsorbanların geliştirilmesi son yıllarda önemli araştırma konularından biri olmuştur. Bu amaçla literatürde çeşitli hidrojel geliştirilmiş ve boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanılmıştır [5-6].

Bu çalışmada, [2-(Metakriloloksi)etil]trimetilamonyum klorür ve Metakrilamit monomerlerinin, N,N metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcısı ve potasyum persülfat radikalik başlatıcısı kullanılarak radikalik polimerizasyon tekniği ile hidrojel sentezlendi ve karakterize edildi. Daha sonra hazırlanan hidrojellerin çeşitli ortamlardaki şişme davranışları ve anyonik boya olan MO uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirlikleri araştırıldı.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Hidrojeller

Hidrojeller, sulu ortamda bir süre bırakıldıklarında çözünmeyen, suyun büyük bir kısmını içerisinde barındırarak şişme özelliği gösteren, çok sayıda hidrofilik gruplar içeren, üç boyutlu-ağ yapılı ve çapraz bağlı polimerlerdir. Hidrojelin suda çözünmemesini sağlayan yapısındaki fiziksel ya da kimyasal çapraz bağlardır. 1950'li yılların başlarında bilim insanları göz biliminde kullanılmak üzere yeni bir madde tasarlamış ve bundan yola çıkarak HEMA(2-hidroksietil metakrilat) ve EDMA(etilen dimetakrilat) kopolimerizasyonu ile ilk hidrojeli sentezlemişlerdir. İlk hidrojel bazlı yumuşak kontakt lenslerde bu yıllarda hazırlanmıştır. 1959-1960 yıllarında ise hidrojellerin biyoyumluluğu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Aynı yıllarda tıbbi uygulamalara uygun hidrojel sentezi başlamış ve ayrıca ameliyat sonrası oluşan yaraların izlerinin silinmesi için de kullanılmıştır. Devam eden yıllarda farklı alanlarda yapılan çalışmalarla hidrojeller yaşamımızda önemli bir yer edinmeye başlamıştır. Hidrojeller pH, sıcaklık, iyonik şiddet ve elektrik alan gibi çevresel değişkenlere cevap olarak şişme veya büzülme davranışı gösterebilirler. Hidrojellerin sahip oldukları bu özellikleri biyomedikal alanlarda yapay algılayıcılar olarak kullanılmalarına olanak sağlar. Ayrıca hidrojellerin hacimlerinin, dış etkilerin çok az farklılaşmasıyla bile fazla değişim göstermesi, teknolojiye çok kullanılan bir malzeme olmalarına neden olmuştur. Canlı dokulara benzeyen kauçuğumsu yapısı ve mükemmel biyoyumlulukları da hidrojelleri pek çok alanda çekici hale getirmiştir. Hidrojeller aynı zamanda biyomedikal alanda teşhis, tedavi ve implante edilir cihazlar olarak; çevre alanında ağır metal iyonlarının ve organik kirletici malzemeleri tutma kabiliyetleriyle atık su temizlemede süper emici polimerler olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca biyoteknoloji, biyomühendislik, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon gibi alanlarda ve kontrollü salınım sistemleri, yapay organ yapımı, kontakt lens, enzim tutuklama sistemleri, biyosensör, kozmetik sektörü, gıda sektöründe katkı maddesi olarak, yapay kornea, manyetik ayırma, kemik hastalıkları tedavisi, sentetik kıkırdak ve buna benzer birçok uygulamada, su saflaştırma, ağır metal/boyarmadde uzaklaştırma, iyon değişim

uygulamaları, gübre ve tarım ilaçlarının kontrollü salınımı gibi alanlarda da etkin olarak kullanılmaktadır.

Hidrojel, insan vücudunda da kendisine kullanım alanı bulur. Çünkü vücut sıvılarına karşı az ya da çok geçirgen olma özelliği gösterdiklerinden besin, oksijen gibi maddelerin geçişlerine engel teşkil etmezler. Çevredeki dokulara sürtünme oranı az ve yumuşak bir yapıya sahiptirler. Mukoza zarı ve dokularla düşük yapışma durumu gözlemlenir. Kuru hidrojeller bazı yollarla belirli miktarlarda su absorplayabilirler. Bu özellik aşırı miktarda birikmiş olan vücut sıvılarının atılmasında kullanılabilir. Şişmiş olan hidrojeldeki suyun bir kısmı polimer yapıda ve belli bir büyüklüğe sahip moleküller için (ilaç gibi) difüzyon yolları sağlamaktadır. Polimerik yapı büyük hücreler, moleküller ve bakteriler için engel oluşturmaktadır [7].

Hidrojeller ayrıca katı kalıp formları (yumuşak kontak lensler gibi), preslenmiş toz matrisler (ağızdan alınan haplar veya kapsüller), mikropartiküller (biyo-yapılı taşıyıcılar veya yara tedavileri), kaplamalar (implantlarda veya kateterlerde), haplar, kapsüller veya kapiler elektroforez içinde, membranlar veya diskler (iki boyutlu elektroforez jeller gibi), kapsüllenmiş çözünen (ozmotik pompalarda) ve sıvılar (ısıtılmış veya soğutulmuş jel formları) gibi birçok fiziksel forma da sahip olabilirler [8-9].

Hidrojeller % 100'den daha yüksek su tutabiliyorsa, bunlara süper emici hidrojeller denir. Su içeriğine göre, hidrojeller düşük şişme dereceli hidrojeller (% 20-50), orta şişme dereceli hidrojeller (% 50-90), yüksek şişme dereceli hidrojeller (% 90-99,5) ve süper emici hidrojeller (>% 99,5) olarak sınıflandırılabilir [10-11].

Su içeriği yüksek hidrojeller, geçirgenlik ve biyoyumluluk nedeniyle tıbbi alanda genellikle daha faydalı olmaktadır [12]. Hem iyi mekanik özelliklere hem de yüksek su içeriğine sahip olan biyobozunur hidrojellerin sentezi hala büyük bir zorluktur, çünkü su miktarı arttıkça, hidrojinin mekanik özellikleri zayıflamaktadır [13].

Hidrojellerin su içeriği yüksek olduğu için, bu jeller doğal canlı dokulara sentetik biyolojik malzemelerden daha çok benzer, bu yüzden biyoyumluluk daha yüksektir. Polimer ağı sulu çözeltilere temas ettiğinde, su konsantrasyonu gradyanına bağlı olarak termodinamik stabiliteye ulaşmak için şişme meydana gelir [14].

Polimer zincirinin hidrofilikliği ve çapraz bağ yoğunluğu hidrojel şişmesinde etkili parametrelerdir. Hidrojellerdeki polimer ağlarının hidrofilik grupları, sudan hoşlanan gruplardır. Bu nedenle, su için yüksek bir afiniteye sahiptirler. Bu gruplar hidrojellerin suda şişmesini, yumuşamasını ve elastik özellikler kazanmasını sağlar [15]. Saf su ortamında bulunan, hidrofilik grup içeren hidrojeller, hidrofobik grup içeren hidrojellerden daha yüksek oranda şişer. Hidrofobik gruplar suyu sevmediklerinden, su moleküllerinin yapıya girmesini önlerler [16]. Yüksek çapraz bağlı hidrojellerin yapıları daha katıdır ve çapraz bağlanma polimer zincirinin hareketini inhibe eder. Çapraz bağlayıcı madde miktarı arttıkça, hidrojel daha az esnek hale gelir ve şişme kabiliyeti azalır [17].

### **2.1.1. Hidrojellerin yan grupları**

Hidrojeller, suya benzer yapılarından dolayı “hidrofilik polimerler” olarak da adlandırılır. Hidrojellere  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{OH}$  ve  $-\text{NH}_2$  gibi fonksiyonel gruplar polimer zincirlerine hidrofilik bir özellik sağlar. Bu fonksiyonel grupların ( $-\text{SO}_3$  ve  $-\text{COO}$  hidrojel ağları) negatif sulu ortam içine yerleştirilmesi ve elektrostatik etkileşimler yoluyla metal iyonlarını adsorbe etmesi sağlanır [18]. Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak, üç tür hidrojel vardır: Nötr hidrojeller, iyonik hidrojeller ve amfoterik hidrojellerdir. Nötr (iyonik olmayan) hidrojeller, yapılarında yüklü gruplar bulunmayan homopolimerik veya kopolimerik hidrojellerdir. Polielektrolitler olarak da bilinen iyonik hidrojeller, iyonik yüklü monomerlerden hazırlanır. Bu hidrojeller, monomerik yükleri pozitif ve negatif olduğu için katyonik ve anyonik hidrojeller olarak adlandırılırlar. Amfoterik hidrojeller ise yapılarında hem anyonik hemde katyonik monomerler bulundurlar [19]. İyonik hidrojellerin ana zincirinde yüklü grupların bulunması, uyarılara karşı duyarlılıklarını artırır. Karboksil ve sülfonik asit veya amonyum tuzu gibi iyonlaşabilen fonksiyonel grupların varlığı, polimerin hidrofilikliğini artırır ve böylece su emme kapasitesini artırır. Bu yüklerin elektrostatik itme kuvvetleri neticesinde, ağ yapısındaki çözünürlük ve şişme oranları artmaktadır. Asit grupları içeren iyonik hidrojellerde, bazik ortamda şişme miktarı azalırken, bazik grupları içeren hidrojellerde de, asidik ortamda şişme miktarı azalmaktadır [20-21].

### **2.1.2. Hidrojellerin Sentez Yöntemleri**

Hidrojeller, suyu büyük miktarlarda emen ve tutan polimerik ağlardır. Polimerik tüpte, sulu bir ortamda hidratlanmış bir hidrojel yapısı sağlayan hidrofilik gruplar veya alanlar vardır. “Ağ” terimi ile olduğu gibi hidrofilik polimer zincirlerinin sulu fazda çözünmelerini engellemek için polimer zincirleri arasında çapraz bağlantılar mevcut olmalıdır [22]. Şişmiş ve hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerlerin sentezinde aşağıdaki teknikler izlenebilir:

- Çözelti veya katı haldeki kopolimer ya da homopolimerin çapraz bağlanması ve sonradan su veya uygun bir sıvı veya çözücüde şişmeye bırakılması.
- Bir veya daha çok, tek fonksiyonlu veya çok fonksiyonlu monomerlerin birlikte kopolimerleşme ve çapraz bağlanmasının sonrasında uygun bir ortamda şişmeye bırakılması [23].

### **2.1.3. Fiziksel Çapraz Bağlı Hidrojeller**

Fiziksel jel adı verilen hidrojeller iyonik etkileşim, hidrojen bağları, koordinasyon bağları ve hidrofobik etkileşimleri sayesinde polimer zincirlerinin fiziksel çapraz bağlanmasıyla oluşan jellerdir [24-27]. Bu hidrojeller, homojen bir çözelti oluşturmak için sıcaklık, pH veya çözücü bileşimini değiştirir ve başlangıç koşullarına döndüklerinde tekrar jelleşirler. Bu davranışlardan dolayı, fiziksel jel ayrıca tersinir jel olarak da bilinir [25]. Genellikle kararsız ve mekanik olarak zayıftırlar [26].

### **2.1.4. Kimyasal Çapraz Bağlı Hidrojeller**

Bu gruptaki hidrojeller geri dönüşümsüz olarak adlandırılır çünkü zincirleri arasındaki güçlü kimyasal bağlarla çapraz bağlanırlar ve değişen sıcaklık, pH veya çözücü kompozisyonu ile çözünmezler. Kimyasal çapraz bağlı ağlar kalıcı bağlantılara sahiptir [28-29]. Kimyasal çapraz bağlanma, fiziksel çapraz bağlamaya göre daha iyi mekanik dayanım ve daha kararlı hidrojeller sağlayan kalıcı kovalent bağları içerir. Bununla birlikte, kimyasal çapraz bağlayıcıların dâhil edilmesi toksisite sorunlarına neden olabilir. Hidrojelin çapraz bağlanması, radikal

polimerizasyon, kimyasal reaksiyon ve yüksek enerjili ışınlama gibi yöntemlerle gerçekleştirilebilir [30].

Doymamış bileşikler polimerize etmek için yüksek enerjili radyasyon, özellikle de gama ve elektron ışınları kullanılabilir. Bu, vinil gruplarla türetilmiş suda çözünür polimerlerin, yüksek enerjili ışınlama ile hidrojellere dönüştürülebileceği anlamına gelir [31]. Hidrojeller, tek fonksiyonlu bir akrilattan (örneğin, akriloil-L-prolin metil ester) ve uygun bir çapraz bağlayıcıdan oluşan bir karışımın radyasyonla indüklenen polimerizasyonu ile de elde edilebilir. Ayrıca, yüksek enerjili ışınlama, suda çözünür polimerleri ilave gruplar olmadan çapraz bağlar [32].

## **2.2. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, yüzeye tutunma olayıdır. Bu tutunma olayı, hareketli sıvı ya da gaz molekülleri ile sabit bir yüzey arasında oluşur. Bir başka tanımla, adsorpsiyon; karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeyde türlerden birisinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalmasıdır. Adsorpsiyon olayında yüzeye soğurulan maddeye adsorplanan, soğurumun gerçekleştiği yüzeye ise adsorplayıcı/soğurucu adı verilir. Farklı tipte ara yüzeylerde gerçekleşen farklı adsorpsiyon türleri kullanıldıkları alanlar için oldukça büyük öneme sahiptir [33].

### **2.2.1. Adsorpsiyon Türleri**

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Adsorpsiyon işleminde, birçok tür adsorpsiyon birlikte veya ard arda görülebilir. Fiziksel adsorpsiyonda, Adsorban ile adsorbat arasındaki Van der Waals kuvvetleri ve dipol dipol etkileşmesi sonucunda gerçekleşen adsorpsiyona denir. İki molekül arasında, herhangi bir elektron paylaşımı ve elektron alışverişi olmamaktadır. Adsorplanan molekül, yüzey üzerinde hareketli konumdadır. Adsorpsiyon, tek tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Tepkime tersinirdir. Adsorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı 2-5 kcal/mol'dür. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ekzotermiktir. Sıcaklıktaki artış ile adsorpsiyon verimi azalmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat arasında kuvvetli kimyasal bağlar bulunur. Bu bağlar genellikle kovalent bağlıdır. İki molekül arasında

elektron alışverişi veya elektron paylaşımı olmaktadır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır. Tepkime tersinmezdir. Yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar tükenince adsorpsiyon durmaktadır. Adsorbat molekülleri, yüzey üzerinde hareket etmemektedir. Kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan adsorpsiyon ısı, 10-50 kcal/mol'dür. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, sıcaklık artışıyla adsorpsiyon hızı ve verimi artmaktadır [34]. İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmasıyla gerçekleşmektedir. Bu durumda, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbanın, birbirlerini çekmesi önem teşkil etmektedir. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı olan iyonlar daha iyi adsorbe edilmektedir. İyonların eş yüklü olma durumunda daha küçük olan öncelik olarak yüzeye tutunma sağlamaktadır [35].

### 2.2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler aşağıdaki gibi düzenlenebilir:

**pH:** Hidronyum ve hidroksit iyonları kuvvetli bir şekilde adsorplandıklarından, ortamda bulunan diğer maddelerin derişimi pH değişiminden etkilenir. Organik bazlar yüksek pH'da organik asitler ise düşük pH değerlerinde daha iyi adsorbe olurlar.

**Yüzey alanı:** Adsorpsiyon, genel olarak adsorbanın yüzey alanı ile doğru orantılı olup yüzey alanının artmasıyla birlikte adsorpsiyon da artmaktadır. Adsorbanın gözenekli bir yapıya sahip olması yüzey alanını artırıcı bir etki meydana getirmektedir. Bu nedenle adsorban tercihinde gözenekli bir yapıya sahip olması tercih nedenidir.

**Adsorbatın niteliği:** Çözünürlük ile adsorpsiyon arasındaki ilişki genellikle ters orantılıdır. Suda çözünebilir (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olmaktadır. Aynı şekilde, hidrofilik ve hidrofobik özelliğe sahip iki farklı grubu içeren bir molekölün, hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Çözünürlük-adsorpsiyon ilişkilerine göre kaydedilen etkiler, adsorpsiyon meydana gelmeden önce bir çeşit çözünen-çözücü bağının kırılması gerekliliğinin kabul edilmesiyle yorumlanabilir. Çözünürlük ne kadar büyükse, çözücü-çözünen bağı o kadar güçlüdür ve adsorpsiyon derecesi o



kadar küçüktür. Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, adsorpsiyonun büyüklüğü, spesfik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbantın geniş gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenir.

**Sıcaklık:** Adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olmasına göre adsorpsiyonun hızı değişiklik göstermektedir. Adsorpsiyon reaksiyonu endotermik ise sıcaklıkla doğru orantılı bir ilişki içerisinde olurken, ekzotermik ise ters orantılı olacaktır.

**Karışık çözünen maddelerin adsorpsiyonu:** Atık suların arıtılması için yapılacak olan adsorpsiyon uygulamasında, yaygın olarak adsorbe edilecek malzeme, bir bileşenden ziyade birçok bileşimin karışımı şeklinde hazırlanır. Bileşikler karşılıklı olarak adsorpsiyonu artırabilir, nispeten bağımsız olarak hareket edebilir veya birbiriyle etkileşime girebilir.

**Adsorbentın yapısı:** Adsorbent üzerinde adsorpsiyonun olduğu katı materyaldir. Adsorbentın yapısı adsorpsiyonu etkileyen en önemli özelliktir. Adsorpsiyonun hızı ve kapasitesi üzerinde büyük etkilere sahiptir.

**Adsorbantın partikül büyüklüğü:** Adsorpsiyon hızı, tanecik boyutu küçüldükçe artmaktadır. Bunun nedeni daha küçük taneciklerin yüzey alanının daha büyük olması ve adsorbant madde ile temasının daha fazla olabilmesindedir. Böyle yüzeylerde adsorpsiyon yüksek oranda gerçekleşmektedir.

**Temas süresi etkisi:** Genellikle temas süresi arttıkça, adsorpsiyon da artma eğilimindedir [36].

### 2.2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzer. Çözelti belirli miktardaki adsorplantı ile temas ettirildiğinde, adsorplantan maddenin çözeltideki derişimi, adsorplantı yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplantan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Bir adsorplantı yüzeyindeki, adsorplantan miktarı, adsorplantanın derişiminin ve sıcaklığının fonksiyonudur. Genellikle, adsorplantan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak belirlenir. Sabit sıcaklıkta, denge halinde çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorplantı ağırlığında, adsorplantan çözünen miktarı grafiğe geçilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir.

Adsorpsiyonla ilgili olarak bilim adamları birçok izoterm modelleri geliştirmişlerdir. Bu modellerden bazıları Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson, Toth, Halsey ve Henderson izotermi gibi sıralanabilir. Bu çalışmada kullanılan izoterm modelleri aşağıda verilmiştir.

### 2.2.3.1. Freundlich izotermi

Bu tip izotermde, belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı önce basınçla (veya derişimle) hızla artmakta ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleri ile doymasıyla daha yavaş bir artış göstermektedir. Freundlich izotermi, suda ve atık suyun işlenmesinde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için sıkça kullanılmaktadır. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde matematiksel olarak ifade edilebilmektedir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

Bu denklemden,

**C<sub>e</sub>**: Denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

**q<sub>e</sub>**: Denge anında birim adsorbent kütlesi üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

**K<sub>F</sub>**: Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi,

**1/n**: Heterojenlik faktörü'dür.

Bu eşitlikte K<sub>F</sub> ve n sabitleri sıcaklığa, adsorbent ve adsorbat maddeye bağlıdır ve n'nin değeri 1-10 aralığında olmalıdır.

### 2.2.3.2. Langmuir izotermi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılmaktadır.  $q_e = x/m$ 'dir.  $x$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ); başlangıç konsantrasyonundan denge halindeki konsantrasyonun çıkarılmasıyla elde edilir.  $m$  ( $\text{g.L}^{-1}$ ) ise adsorban konsantrasyonudur.  $x/m$  oranı, bütün katı yüzeyini kaplayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılık gelen bir sınır değeri gösterir. Freundlich izotermi bu durumu açıklayamamaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek moleküllü tabaka halinde olduğunu ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak, Langmuir izotermi

türetmiştir. Gaz molekülleri katıyla elastik olarak çarpışmaz, bu yüzden tekrar gaz faza dönmeden önce katı yüzeyi ile temas eder ve doğal adsorpsiyon gerçekleşir. Langmuir izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{a_L Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (2.2)$$

Burada;

**C<sub>e</sub>**: Denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

**q<sub>e</sub>**: Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

**Q<sub>max</sub>**: Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden langmuir sabiti (mg/g)'dir.

C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub> nin, C<sub>e</sub> değerine karşı çizilen lineer grafiğin eğimi 1/a<sub>L</sub>Q<sub>max</sub>, kesişimi ise 1/a<sub>L</sub>Q<sub>max</sub>'a eşittir. Q<sub>max</sub> değeri eğimden, a<sub>L</sub> değeri ise kesişimden hesaplanır.

### 2.2.3.3. Temkin İzotermi

Bu izotermde, adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimler göz önüne alınmaktadır. Çözelti içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda gösterilmiştir:

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (2.3)$$

B değeri adsorpsiyon ısıyla ilgili sabittir (J.mol<sup>-1</sup>) ve B=RT/b<sub>T</sub> şeklinde ifade edilir. b<sub>T</sub> Temkin izoterm sabitidir. A<sub>T</sub> denge bağlanma sabitidir (L g<sup>-1</sup>). T mutlak sıcaklıktır (K). R ideal gaz sabitidir (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). B ve A<sub>T</sub> değerleri sırasıyla q<sub>e</sub> ye karşı ln C<sub>e</sub> nin çizilen lineer grafiğin eğim ve kesim noktasından hesaplanır [37].

### 2.2.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Bir adsorpsiyonun termodinamik çalışmaları, işlemin kendiliğinden olup olmadığına karar vermek için gereklidir. Gibbs serbest enerjisini belirlemek için kullanılan ΔG<sup>o</sup>, bir kimyasal reaksiyonun kendiliğindenliğinin bir göstergesidir. İşlemin Gibbs

serbest enerjisini belirlemek için hem entalpi hem de entropi faktörleri dikkate alınmalıdır. Bir adsorpsiyonun Gibbs serbest enerji değeri aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (2.4)$$

Diğer termodinamik değişkenler kullanılarak oluşturulan denklem aşağıda belirtilmektedir.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (2.5)$$

van't Hoff'un denklemini elde edebilmek (2.6) için; (2.5) ve (2.4) denkleminde bulunan  $\Delta G^{\circ}$ 'lar yerine yazılır.

$$\ln K_c = (-\Delta H^{\circ}/R) \times (1/T) + (\Delta S^{\circ}/R) \quad (2.6)$$

Entalpi değişimi ( $\Delta H^{\circ}$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^{\circ}$ )  $\ln K_c - 1/T$  arasında çizilen grafiğin eğiminden ve kesim noktasından faydalanılarak bulunur [38-39].

### 2.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hızı, birim adsorbent miktarı tarafından adsorplanan boyar madde miktarının (q) zamana karşı çizilen grafiğinden elde edilen doğrunun eğimidir.

$$r_{ads} = \Delta q / \Delta t \quad (2.7)$$

Burada;

**r<sub>ads</sub>**: Adsorpsiyon hızı ( mg g<sup>-1</sup> dak<sup>-1</sup> )

**q**: Birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan boyar madde miktarı (mg.g<sup>-1</sup>)

**t**: Zaman (dak.)

Buradan;

$$q = (C_0 - C) / x_0 \quad (2.8)$$

$C_0$ : Boyar maddenin başlangıç derişimi ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C$ : Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$x_0$ : Adsorbentin çözeltideki derişimi ( $\text{g.L}^{-1}$ )

Yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellerinden yararlanılarak, tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanabilir. Bir çözeltide mevcut olan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması dört temel aşamadan oluşur.

1. aşama; gaz veya sıvı fazda olan adsorbat moleküllerinin adsorbenti kaplayan bir film tabakasına difüzlenmesidir.

2. aşama; film tabakasına gelen adsorbatın, adsorbentin gözeneklerine difüzyonudur.

3. aşama; adsorbatın, adsorbentin gözenek boşluklarında hareketi olurken adsorpsiyon meydana geleceği yüzeylere difüzlenmesidir (tanecik içi diffüzyon).

4. aşama; adsorbatın, adsorbentin gözenek yüzeyinde tutulması (sorpsiyon) olayıdır.

Eğer; adsorbat faz hareketsizse 1. aşama en yavaş ve hızı belirleyen basamaktır.

Fakat akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağından hız da artar.

4. aşama çok hızlı aşamadır ve ölçülemez. Hızı tayin eden basamaklar 2. ve 3.

aşamalardır. 2. aşamada adsorpsiyon olayının ilk birkaç dakikasında ve 3.

aşamadaysa adsorpsiyon prosesinde geri kalan kısmında olduğu için 3. aşama hızı

doğrudan etkiler.

#### 2.2.5.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birinci derece kinetik modeli Lagergren tarafından katı/sıvı sistemlerin adsorpsiyonu için verilmiş olup formülü şu şekildedir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.9)$$

$k_1$ : birinci derece adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{dak}^{-1}$ )

$t=0$  anında  $q_t=0$   $t=t$  anında  $q_t=q_t$  sınır koşulları uygulanılarak (2.9) nolu eşitliğin integrali alındığında (2.10) nolu eşitlik ile bulunur.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.10)$$

$\ln(q_e - q_t)$  ya karşı  $t$  grafiği çizildiğinde eğimden  $k_1$  ve kesim noktasından  $q_e$  bulunabilir.

### 2.2.5.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

İkinci derece kinetik modelin esası; katı fazın adsorpsiyon kapasitesine dayanır.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.11)$$

$k_2$ : ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{g.mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$ )

$t=0$  da  $q_t=0$  olur,

$t=t$  de  $q_t= q_t$  sınır koşulları uygulanıp (2.11) nolu eşitliğin integrali alınır;

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = k_2 t + \frac{1}{q_e} \quad (2.12)$$

$t/q$  e karşı  $t$  grafiği çizilirse eğim ve kesim noktalarından  $q_e$  ve  $k_2$  hesaplanır [38].

### 2.2.5.3. Parçacık İçi Difüzyon

Adsorpsiyon işleminde parçacık içi difüzyon kinetik modeli ilk olarak Weber ve Morris tarafından açıklanmıştır.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + I \quad (2.13)$$

$k_{id}$ : parçacık içi difüzyon sabiti.

$q_t$  ye karşı  $t^{1/2}$  grafiği çizilirse eğimden  $k_{id}$  adsorpsiyon sabiti bulunur.

$I$  adsorpsiyon sınır tabakasının kalınlığını verir.  $I$  büyüdükçe bu tabakanın etkisi artar. Bu değer,  $q_t$  ile  $t^{1/2}$  arasında çizilen grafiğin başlangıç noktasından uzaklığıdır. Adsorpsiyonun başlangıç ve sonuç adımlarında kütle transfer hızı arasındaki farkı gösterir. Doğrunun (0,0) noktasından sapması por difüzyonun hız kontrol adımı

olmadığını gösterir. Por difüzyonu birden fazla doğrusal adımdan oluşabilir. 2 adımlı por difüzyonunda birinci adım bulk difüzyonu, ikinci doğrusal adım parçacık içi difüzyonudur. Her adımda ayrı hız sabitleri ( $k_{id1}$ ,  $k_{id2}$ ..) hesaplanabilir. Eğer birinci adımdaki doğru başlangıç noktasından geçiyorsa parçacık difüzyon hızını belirleyen adım olur [39].

### 2.3. Literatür Bilgisi

**Xiuju Yang ve Liang Ni**, akrilamid (AM), dialil dimetil amonyum klorür (DADMAC) ve silika soldan elde edilen bir hibrid hidrojel (poli (AM-ko-DADMAC)/silika sol), N,N metilenbisamid (MBA) çapraz bağlayıcı ve amonyum persülfat (APS) başlatıcı kullanılarak sulu çözelti polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Yapısı ve karakterizasyonu için FTIR, SEM, TEM ve TGA tekniklerini kullanmışlardır. Hidrojelin farklı pH ve sıcaklık değerlerinin metil oranj adsorpsiyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Adsorpsiyon verileri ve adsorpsiyon denge verilerini analiz ederek sırasıyla sözde ikinci dereceden model ve dört izoterm modeline göre değerlendirmeler yapmışlar ve bu çalışmanın kinetik davranışının yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. İzoterm davranışı Langmuir, Freundlich ve Generalized izoterm modelleri ile açıklamışlardır. Bu hibrit hidrojin anyonik boyaların atık sulardan adsorpsiyonu için kullanılabileceğini ifade etmişlerdir [40].

**Karthika ve arkadaşları**, mikrodalga ışınlama tekniğini kullanarak sulu ortamda serbest radikal polimerizasyonu ile gellan gum-aşılınmış-poli ((2-dimetilamino) etil metakrilat) (GG-g-poli (DMAEMA)) hidrojel sentezlemişlerdir. Başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak amonyum persülfat (APS) /N,N, N, N, -tetrametiletilediamin (TMEDA), NMBA ise çapraz bağlayıcı olarak kullanmışlardır. Hidrojel FTIR, XRD, TGA, DSC ve SEM teknikleriyle karakterize edilmiştir. Hidrojelin farklı sıcaklık ve pH koşullarında şişme davranışı incelenmişlerdir. Jellerin, sulu çözeltilerde anyonik bir boya olan MO uzaklaştırmasında bir adsorban olarak kullanabileceği değerlendirmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon için pH koşulları optimize edilmiş, adsorpsiyon verilerinden hidrojin en iyi Freundlich izoterm modeline uyduğu

belirlenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25.8 mg/g bulunmuştur. Kinetik analiz sonucunun ikinci dereceden bir adsorpsiyon prosesini ortaya çıkardığını ifade etmişlerdir [41].

**Yixing Duan ve arkadaşları**, poliamidoamin (PAMAM) jelinin adsorpsiyon özelliklerini, anyonik MO ve tartrazin (TTZ) adsorpsiyonu için sistematik olarak incelemişlerdir. PAMAM jeli, anyonik MO ve TTZ boyalarına karşı üstün adsorpsiyon seçiciliği ve uzaklaştırma verimliliği göstermiştir. Adsorpsiyon sürecinin yaklaşık 15 dakika içinde tamamlanabildiğini belirlemişlerdir [42].

**Mamoon Alokour ve arkadaşları**, Poli (etilen glikol) metakrilat (PEGM) ve dietil amino etil metakrilatın (DEAEM) rastgele kopolimerlerini, düşük ve yüksek dönüşümlerde foto-başlatıcı kullanılarak sentezlemişlerdir. Çapraz bağlı poli (PEGM-*ko*-DEAEM) numunelerini elde etmişlerdir. MO için maksimum adsorpsiyon kapasitesi, pH = 3'te 212,7 mg g<sup>-1</sup> olarak bulmuşlardır [43].

**Mahida ve arkadaşları**, ters mikroemülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile poli (NIPAAm/N,N-diallilpirolidinyum bromür/AA) süperadsorban amfoterik nanohidrojel sentezlemişlerdir. Bu hidrojel ile sulu çözeltilerden nötr kırmızı, safranin-o ve indigo karmin gibi katyonik ve anyonik boyaların uzaklaştırılması çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. pH, işlem süresi, adsorban miktarı, başlangıçtaki boya miktarı gibi parametrelerin hidrojel in boya tutması üzerine etkilerini araştırmışlardır. Ayrıca maksimum adsorpsiyonu ve adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi için çeşitli adsorpsiyon kinetik ve izoterm modellerini uygulamışlar ve adsorpsiyonun pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeline uyduğunu göstermişlerdir [44].

**Dongji Liu ve arkadaşları**, bu çalışmada uçucu kül ilk önce setiltrimetil-amonyum bromür (CTAB) ile muamele edilmiş ve daha sonra nihai adsorban ürünü elde etmek için daha da stabilize edilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde uygun adsorban kütlesi (CTAB uçucu kül) 0.017 g, modifikasyon sıcaklığı 32 °C ve süre 1 saat olarak belirlemişlerdir. 100 °C'de kurutularak stabilize edilmiş uçucu kül ile metil oranjın giderimi, % 93.2 oranında bulunmuş ve bu değerin 500 °C'de kalsine



edilenden daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Değiştirilmiş uçucu k¼l¼n adsorpsiyon etkisinin, modifiye edilmemiş uçucu k¼l¼nkinden ęok daha iyi olduğunu bildirmişlerdir [45].

**Magdalena C. Stanciu ve arkadaşları**, bu ęalıřmada, kuaterner amonyum sarkık grupları içeren bir amfifilik katyonik dekstran hidrojel hazırlamışlardır. Anyonik boya ların adsorpsiyonundaki performansları pH, temas s¼resi, başlangığ boya konsantrasyonu, boya tipi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Anyonik boya lar için dekstran hidrojelinin maksimum adsorpsiyon kapasitesini, 650-730 mg/g aralığında olduğunu bildirmişlerdir [46].

**Mohammed A.T. ve arkadaşları**, ęapraz bağlı kitosan-gloksiyal/TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerini (CCG/TNC) metil oranj adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Optimum TiO<sub>2</sub> miktarı, adsorban miktarı, pH ve sıcaklık etkilerini araştırmışlar ve 0.09 g/50 mL, 4.0 ve 40 °C olarak bulmuşlardır. Metil oranj adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetiğe ve Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesini 416.1 mg/g olarak bildirmişlerdir [47].

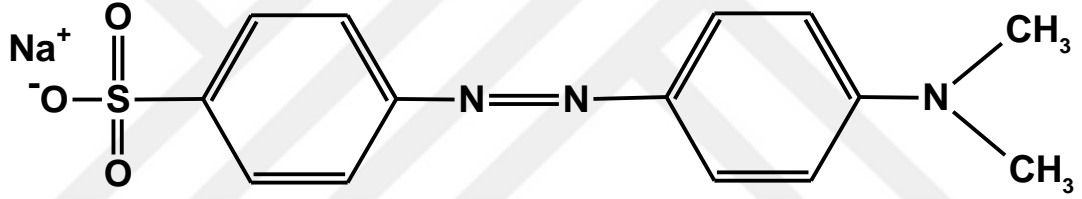
**Huang J.H. ve arkadaşları**, klorometillendirilmiş poli (stiren- *ko*- divinilbenzen) (PS) k¼releri hazırlayarak MO ve Rodamin B boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Kesikli (batch) adsorpsiyonu ęalıřmalarının Freundlich izoterm modeline ve yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğunu bildirmişlerdir. Adsorpsiyonun ekzotermik ve eş zamanlı olduğunu belirlemişler, adsorpsiyon kapasitesini RB için 72,99 mg/g ve MO için 70,92 mg/g olarak bildirmişlerdir [48].

**Shukla N.B. ve Madras G.,** katyonik monomer olan [2-(metakriloloksi)etil]trimetilamonyum klorid ve N,N'-metilen bisakrilamid ęapraz bağlayıcısı kullanarak katyonik s¼per absorban polimerler hazırlamışlar ve karakterize etmişlerdir. Elde ettikleri polimerleri beş farklı anyonik boya olan floresein sodyum (FL), turuncu G (OG), indigo karmin (IC), Alizarin siyanin yeşili (ACG) ve kongo kırmızısı (CR) için adsorpsiyonu ęalıřmalarında kullanmışlar ve sırasıyla adsorpsiyon kapasitelerini 1394, 1490, 1341, 1011 ve 1043 mg/g olarak bulunduğunu bildirmişlerdir [49].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Materyaller

Bu çalışmada kullanılan hidroklorik asit (HCl-Merck), sodyum hidroksit (NaOH-Merck), potasyum klorür (KCl-Merck), metil oranj ( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ -Merck), metakrilamit ( $C_4H_6ON$ -Merck), [2-(Methakriloiloksi)etil]trimetilamonyum klorür ( $C_9H_{18}ClNO_2$ -Aldrich), potasyum persülfat ( $K_2S_2O_8$ -Merck) ve N,N-Metilen bisakrilamit ( $C_7H_{10}O_2N_2$ -Sigma Aldrich), sodyum klorür (NaCl-Merck), üre ( $CON_2H_4$ -Merck) bileşikleri analitik saflıkta olup, saflaştırma işlemi yapılmadan doğrudan kullanıldı. Bu çalışmada kullanılan ve anyonik boya grubunda yer alan metil oranjin (MO) kimyasal yapısı Şekil 3.1’de verildi.



Şekil 3. 1. Metil Oranj’ın kimyasal yapısı

Bu çalışmada, hidrojenlerin sentezi için [2-(Metakriloiloksi)etil]trimetilamonyum klorür ve metakrilamit monomeri ile N,N metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcısı ve potasyum persülfat radikalik başlatıcısı kullanıldı.

**Tablo 3.1:** Hidrojenlerin sentezinde kullanılan kimyasal maddeler.

Madde	Formül	Kısaltma	Marka
[2-(Metakriloiloksi)etil] trimetilamonyum klorür	$C_9H_{18}ClNO_2$	MOEAMCl	Aldrich
Metakrilamit	$C_4H_6ON$	MAAm	Merck
Potasyum Persülfat	$K_2S_2O_8$	KPS	Merck
N,N-metilen bisakrilamit	$C_7H_{10}O_2N_2$	MBAAM	Sigma-Aldrich

### 3.2. Cihazlar

Kurutma işlemleri Elektromag (M6040P) marka etüv; karıştırma işlemleri için Heildoph marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, VWR marka vorteks karıştırıcı ve Biosan PSU-10i marka çalkalayıcı ve madde tartımlarında Sartorius marka hassas terazi kullanıldı. pH ölçümleri için Metrohm 744 pH metre ve santrifüj işlemi için Boeco marka santrifüj cihazı kullanıldı.

#### 3.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

FE-SEM (Field emission-scanning electron microscopy) ve FE-SEM-EDAX (energy dispersive X-ray analysis) cihazı ile polimerlerin yüzey özellikleri ve elementel bileşimleri incelendi. FE-SEM ve FE-SEM-EDAX analizleri Yozgat Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (BİLTEM), laboratuvarında bulunan FEI Quanta 450 FEG cihazı ile 10 kV'da yapıldı.



Şekil 3.2. Çalışmalarda kullanılan SEM cihazı

### 3.2.2. Morötesi-Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-Vis)

Boya derişimlerini belirlemek amacıyla Hach Lange DR 5000 model UV-Vis spektrofotometresi kullanıldı.



**Şekil 3.3.** UV-Vis spektrofotometre cihazı

### 3.2.3. Termal Analiz Cihazı (TG-DTA/DSC)

Setaram Labsys TGA-DTA/DSC model cihazla, hazırlanan jellerin ağırlık ve sıcaklık değişimi eş zamanlı olarak sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Böylece jellerin termal kararlılıkları, malzeme içindeki nem ve uçucu bileşenlerin oranları belirlendi. Analizler azot atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızında gerçekleştirildi. Hidrojellerin tamamen kurumasını sağlamak için örnekler 70 °C'de 30 dakika kurutma işlemine tabii tutuldu. Analizler Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapıldı.



**Şekil 3.4.** TGA-DTA- DSC Cihazı

### **3.2.4. FT-IR Spektrofotometre Cihazı**

FT-IR spektroskopisi analizi Perkin-Elmer FT-IR spektrofotometre (Spectrum Two) cihazı ile yapıldı. Analizler ile jelin yapısındaki fonksiyonel gruplar, yapısındaki bağ durumları ve kimyasal yapı farklılıkları belirlendi.



**Şekil 3.5.** FT-TR Spektrofotometre Cihazı

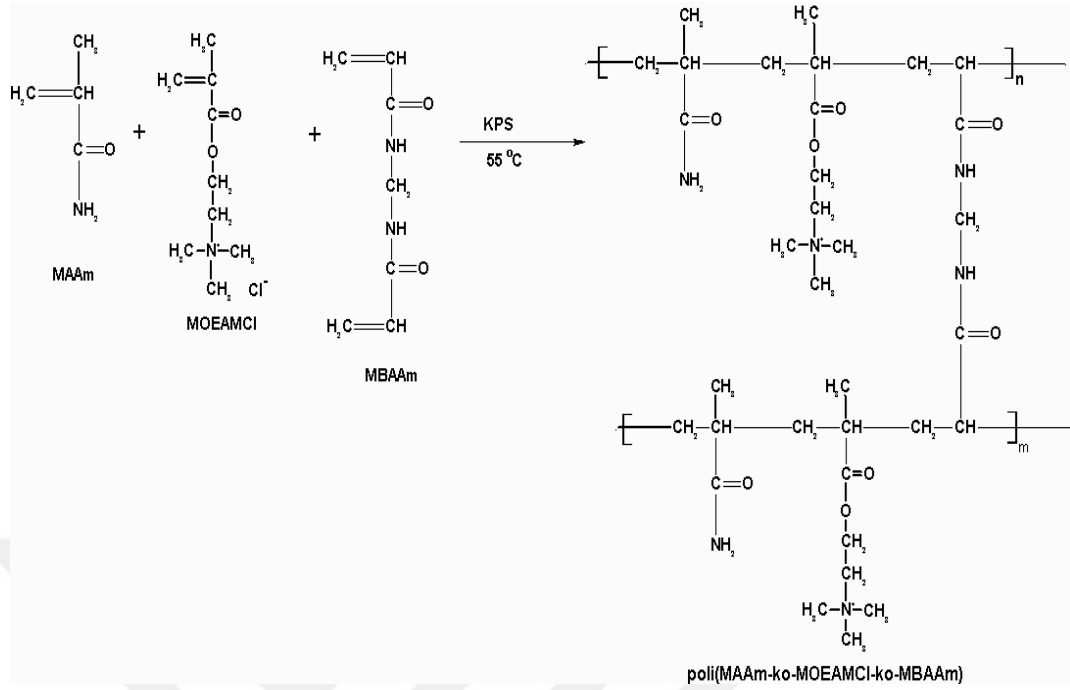
### 3.3. Deneysel Yöntem

#### 3.3.1. Hidrojellerin Sentezi

Tablo 3.2’de verilen oranlar kullanılarak beş farklı hidrojel örneği hazırlandı.

**Tablo 3.2.** Sentezlenen hidrojelleri hazırlama reçetesi

<b>Deney No</b>	<b>MAAm (%)</b>	<b>MOEAMCI (%)</b>	<b>KPS (mol)</b>	<b>Ç.B. (mol)</b>
<b>HD-1</b>	-	100	0.0001	0.0001
<b>HD-2</b>	25	75	0.0001	0.0001
<b>HD-3</b>	50	50	0.0001	0.0001
<b>HD-4</b>	75	25	0.0001	0.0001
<b>HD-5</b>	100	-	0.0001	0.0001



**Şekil 3.6.** Poli(MAAm-ko-MOEAMCl-ko-MBAAm) hidrojelinin yapısı

Hidrojellerin sentezlenmesi için monomer miktarı  $n_T$ : 0.01 molde sabit tutularak Tablo 3.1’de verilen reçeteye göre 1 M derişimde çözeltiler şeklinde hazırlandı. Hidrojeller için Tablo 3.1’de verilen monomerler tartılarak 15 ml’lik kapalı falkon tüplere konuldu, üzeri saf su ile 10 mL’ye tamamlandı. Vorteks edilerek monomerlerin çözünmesi sağlandı ve 55 °C’ye ayarlanmış etüvde 24 saat bekletilerek polimerisasyon işlemi gerçekleştirildi. Polimerizasyondan sonra elde edilen hidrojel reaksiyona girmeyen monomerlerden arındırılmak üzere saf su ile yıkandı ve küçük parçalar haline getirilerek 55 °C’de etüvde kurutuldu. Kurutulan hidrojeller adsorpsiyon ve şişme çalışmalarında kullanılmak üzere ağzı kapaklı tüplerde muhafaza edildi.

### 3.3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler

pH 3 tamponu: 25.3 mL derişik  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ve 0.38 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$  kullanılarak hazırlandı. Çözelti saf su ile 100 mL’ye tamamlandı.

pH 4 tamponu: 25.3 mL derişik  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ve 3.8 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$  kullanılarak hazırlandı. Çözelti saf su ile 100 mL’ye tamamlandı.

pH 5 tamponu: 2.5 mL 14.3 M CH<sub>3</sub>COOH ilave edilip, 3.8 g CH<sub>3</sub>COONa suda çözülerek hazırlandı. Çözelti saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 9 tamponu: 4.77 g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> katısı kullanılarak hazırlandı. 800 ml saf su da çözülen Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> katısı üzerine pH'ı ayarlamak için NaOH eklendi.

KCl çözeltisi: 0.1 M KCl çözeltisi için, 3.725 g KCl katısı kullanılarak çözelti 500 ml' ye tamamlandı.

Sentetik deniz suyu (SDS) çözeltisi aşağıdaki reçeteye göre hazırlandı.

1 Litre suda 23.479 g NaCl, 4.981 g MgCl<sub>2</sub>, 3.917 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.102 g CaCl<sub>2</sub>, 0.664 g KCl, 0.192g NaHCO<sub>3</sub>, 0.096 g KBr, 0.026 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0.024 g SrCl<sub>2</sub>, 0.03 g NaF çözülerek hazırlandı [50].

### 3.3.3. Şişme Çalışmaları

Sentezlenen hidrojellerin şişme özelliklerini belirlemek amacıyla HD-1, HD-2, HD-3, HD-4 ve HD-5 numunelerinden yaklaşık 0.1 g tartıldı. %0.9'luk NaCl. %0.9'luk üre, pH=2, pH=4, pH=8, pH=9 tampon çözeltileri ve saf su içerisine alınan numuneler şişmenin dengeye ulaşabilmesi için 24 saat bekletildi ve süzülerek tartıldı. Elde edilen değerler aşağıdaki formülde yerine yazılarak numunelerin % Şişme değerleri hesaplandı.

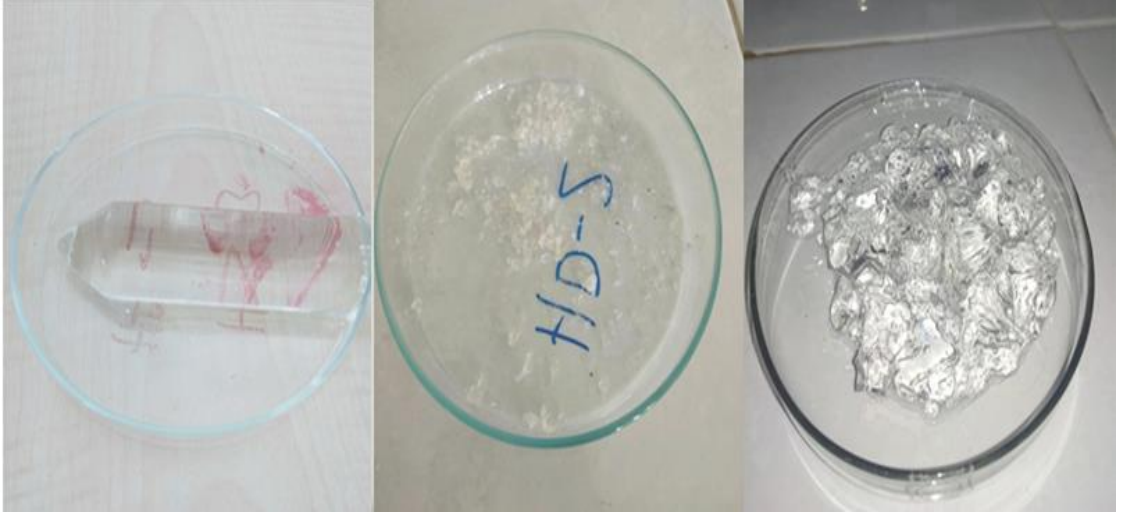
$$\% \text{ Şişme: } (W_{\text{Islak}} - W_0 / W_0) * 100 \quad (3.1)$$

**W<sub>0</sub>:** Kuru jel kütlesi

**W<sub>Islak</sub>:** Şişmiş jel kütlesi

Kuru ve şişmiş hidrojellerin görüntüsü Şekil 3.7'de verildi.





**Şekil 3.7.** Kuru ve şişmiş HD-2 hidrojenlerinin dijital görüntüsü

### **3.3.4. Adsorban Olarak Kullanılan Hidrojellerin Nötral Yük Noktasının Belirlenmesi**

HD-2 ve HD-3 hidrojenlerinin nötral yük noktasının belirlenmesi için 100 mL'lik erlenlere 0,1 M KCl çözeltisinden 30 mL alındı. Bu çözeltilerin pH değerleri ( $pH_{ilk}$ ) 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltilerinin eklenmesiyle 2-12 arasında ayarlandı. Her bir erlende bulunan çözeltilerin içerisine 0,1 g adsorban ilave edilerek ağızları kapatıldı ve karıştırıcı da 24 saat çalkalandı. Çalkalama işleminin sona ermesiyle hidrojenler çözeltiden süzülerek ayrıldı ve kalan süzütünün pH ( $pH_{son}$ ) değerleri ölçüldü.  $pH_{ilk}$  değerleri x eksenine,  $pH_{ilk} - pH_{son}$  değerleri ise y eksenine yerleştirilerek grafik çizildi. Grafiğin x eksenin kestiği nokta adsorbanın nötral yük noktası olarak belirlendi.

### **3.3.5. Adsorpsiyon Çalışmaları**

Adsorpsiyon çalışmaları 150 mL'lik erlenlerde 0.1 g adsorban kullanılarak 25 °C'de yapıldı. Adsorpsiyon çalışmaları 50-5000 ppm farklı başlangıç boya derişimlerinde ve 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklık değerlerinde gerçekleştirildi. Çalışmalarda karıştırma işlemleri 250 rpm hızda gerçekleştirildi. Karıştırma tamamlandıktan sonra numuneler santrifüjlendi (5000 rpm, 3 dak.) ve her bir numunenin absorbans değeri Uv-Vis spektrofotometresi ile 464 nm'de ölçüldü. Daha önce farklı pH'lar için hazırlanan çalışma eğrileri yardımı ile ortamda kalan boya miktarı belirlendikten sonra boya

giderim yüzdesi (BG(%)) eşitlik 3.2 ve adsorplanan boya miktarı (Q) eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplandı. Şekil 3.8’de sentezlenen ve boya adsorplamış hidrojellerin görüntüsü verildi.



**Şekil 3.8.** Sentezlenen ve boya adsorplamış hidrojellerin görüntüsü

$$\mathbf{BG(\%): ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100} \quad (3.2)$$

$$\mathbf{Q: (C_0 - C_t) \times V / m} \quad (3.3)$$

Burada;

**BG(%):** Boya giderim yüzdesi

**Q:** Bir gram adsorban tarafından adsorplanan boya miktarı (mg/g)

**C<sub>0</sub>:** Boya çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (ppm)

**C<sub>t</sub>:** Boya çözeltisinin denge konsantrasyonu (ppm)

**V:** Boya çözeltisinin hacmi (L)

**m:** Adsorban miktarı (g)



**Şekil 3.9.** Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan çalkalayıcı

### **3.3.5. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları**

Hazırlanan hidrojellerin sodyum hidroksit, sodyum klorürü ve sodyum dodesil sülfat çözeltileri kullanılarak desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Ancak olumlu sonuçlar alınamadığından tekrar kullanılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilemedi.

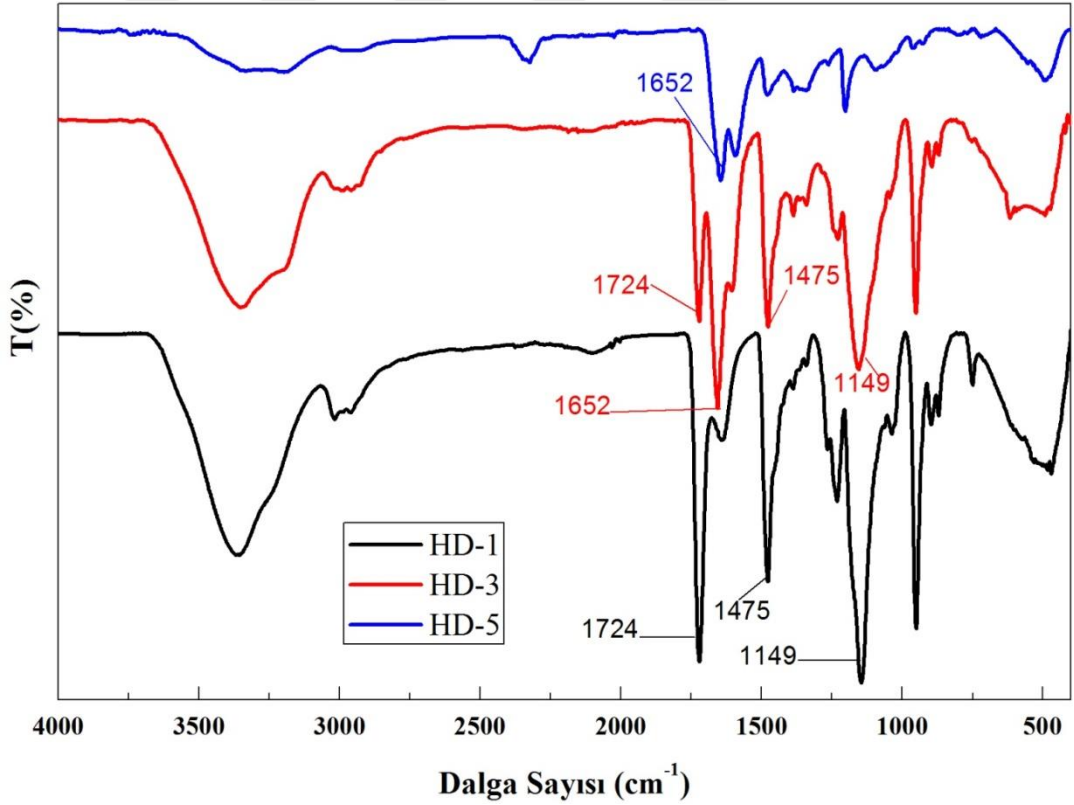
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu kısımda sulu ortamlardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için kullanılacak hidrojellerin sentezlenmesi ve karakterizasyon çalışmaları ile ilgili olarak yapılan deneysel çalışmaların sonuçları verildi ve sonuçlar üzerinde gerekli tartışmalar yapıldı.

### 4.1. Karakterizasyon Çalışmaları

#### 4.1.1. FTIR Çalışmaları

HD-1, HD-3 ve HD-5 hidrojel örneklerinin yapı analizleri FTIR spektrofotometresiyle yapılmış ve sonuçlar irdelenmiştir. FTIR Spektrumları şekil 4.1' de verildi.

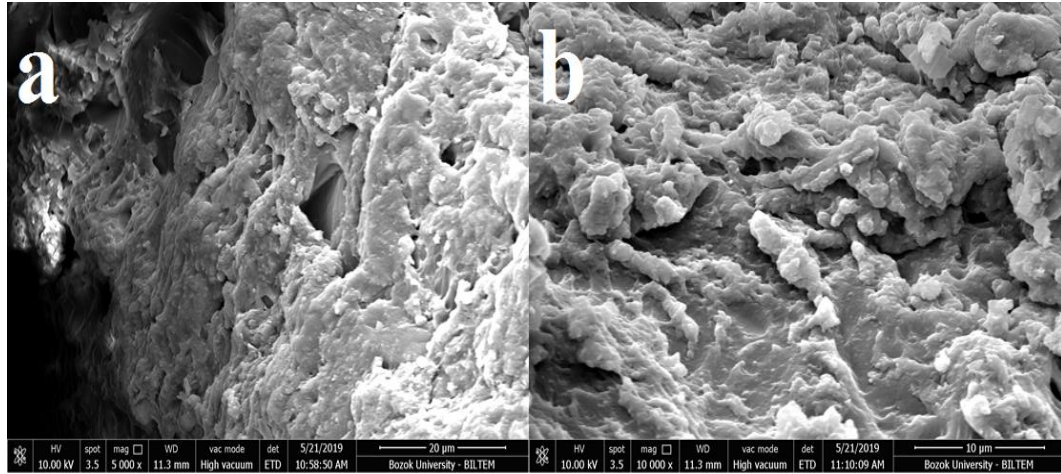


Şekil 4.1. HD-1, HD-3 ve HD-5 Hidrojellerinin FTIR Spektrum görüntüleri

Şekil 4.1'den görüleceği üzere HD-1, HD-3 ve HD-5 hidrojellerinin FTIR spektrarı, sentezlendiği monomerler MAAm ile MOEAMCl ve N,N-Metilen Bisakrilamid çapraz bağlayıcı bileşiminin yapısına ait karakteristik absorpsiyon piklerini, hidrojeldeki monomer miktarlarına bağlı olarak aynı dalga sayısında veya hafif

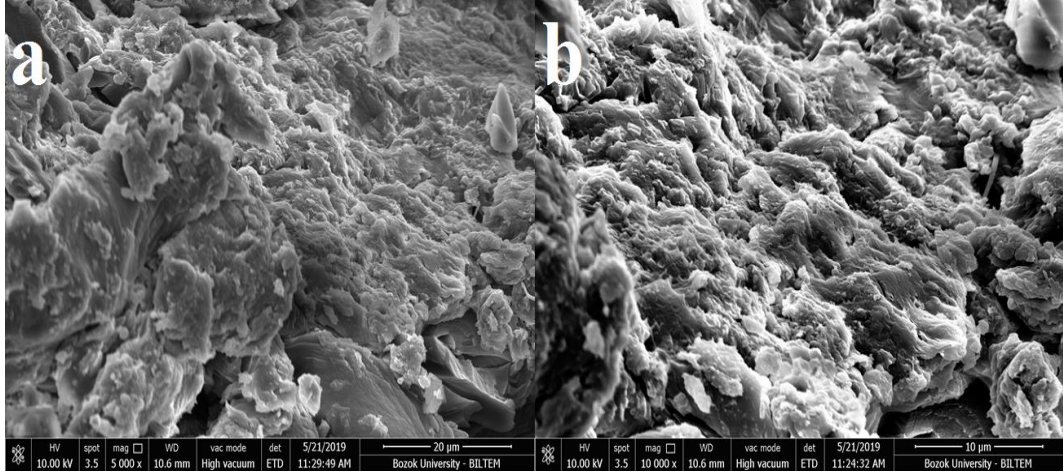
kaymış olarak sergilemektedir [51].  $1724\text{ cm}^{-1}$ 'de monomer birimlerindeki  $\text{-C=O}$  gruplarının gerilme titreşimlerinden,  $1652\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki ufak pikler halinde örnekte amid grupları gerilme titreşimlerinden ve N,N-MBAAm'deki titreşimlerinden,  $\text{-NH}$  bağı bükülme titreşimlerinden,  $1448\text{ cm}^{-1}$ 'de ( $1453$  veya  $1475\text{ cm}^{-1}$ ) monomer ünitelerindeki  $\text{-CH}_2$  ve  $\text{-CH}$  gruplarının bükülme,  $\text{-CH}_3$  gruplarının ise deformasyon titreşimlerinden ve  $1152\text{ cm}^{-1}$ 'de ( $1149$  veya  $1154\text{ cm}^{-1}$ ), monomer ünitelerindeki  $\text{-COOH}$  gruplarının  $\text{-C-O}$  bağı gerilme ile vinil gruplarının  $\text{-CH}$  deformasyon ve düzlem dışı gerilme titreşimlerinden, ileri gelen yaygın geniş, keskin şiddetli veya yaygın küçük omuzlar halinde girişimli olarak ve çeşitli şiddetlerde adsorpsiyon pikleri bulunmaktadır. Grafik incelendiğinde  $1149\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan C-O gerilmeleri,  $1475\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan C-H gerilmeleri ve  $1724\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan ester gerilme bandları HD-1 ve HD-3 hidrojellerinde ortak olarak bulunmaktadır. Bunun sebebi HD-1 ve HD-3 hidrojellerinin yapısında HD-5 hidrojelinden farklı olarak MOEAMCl monomerinin bulunmasından kaynaklanmaktadır. HD-3 ve HD-5 hidrojelinin yapısında da HD-1 hidrojelinden farklı olarak  $1652\text{ cm}^{-1}$ 'deki amid gerilmesi mevcuttur. Bunun sebebiyse HD-5 hidrojelinin yapısında MAAM monomerinin bulunmamasıdır [52].

#### 4.1.2. SEM-EDAX Sonuçları



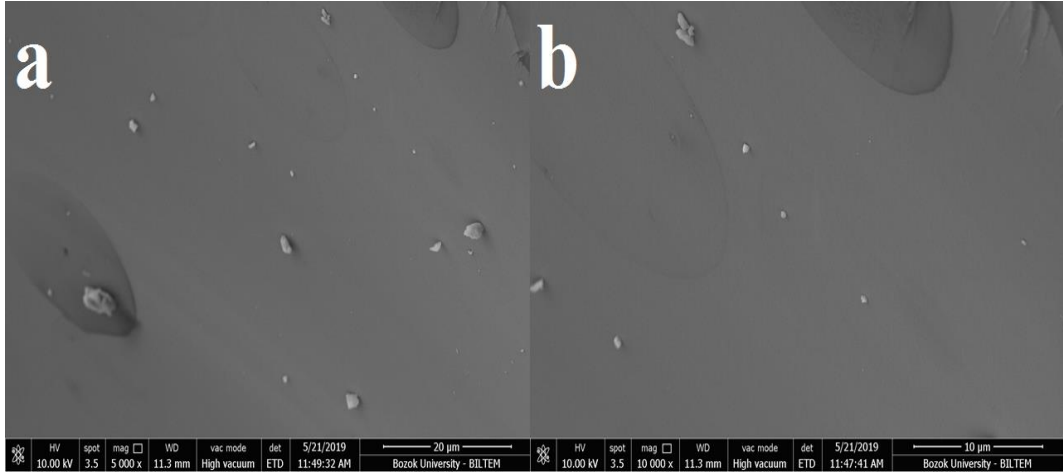
Şekil 4.2. HD-1 a) x5000 b) x10000 SEM görüntüleri





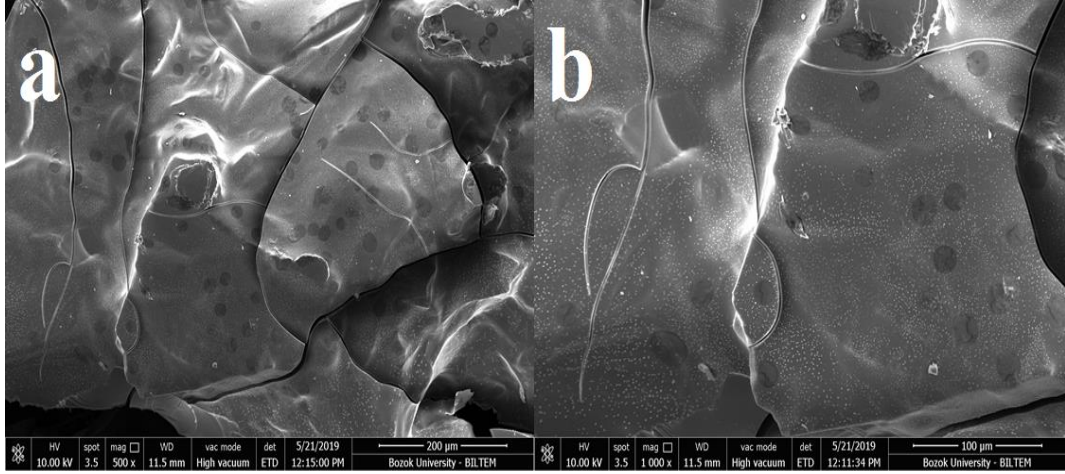
**Şekil 4.3.** HD-3 a) x5000 b) x10000 SEM görüntüleri

HD-1 ve HD-3 Hidrojellerine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de verilmiştir. SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere hidrojellerin yüzeyi oldukça pürüzlü bir yapıya sahiptir. Hidrojellerin bu yapı sayesinde yüksek boya tutma yeteneğine sahip olabileceği anlaşılmaktadır. Hidrojellerin pürüzlü yapısı nedeniyle yüksek boya tutma yeteneğine sahip olacağı düşünülmektedir.



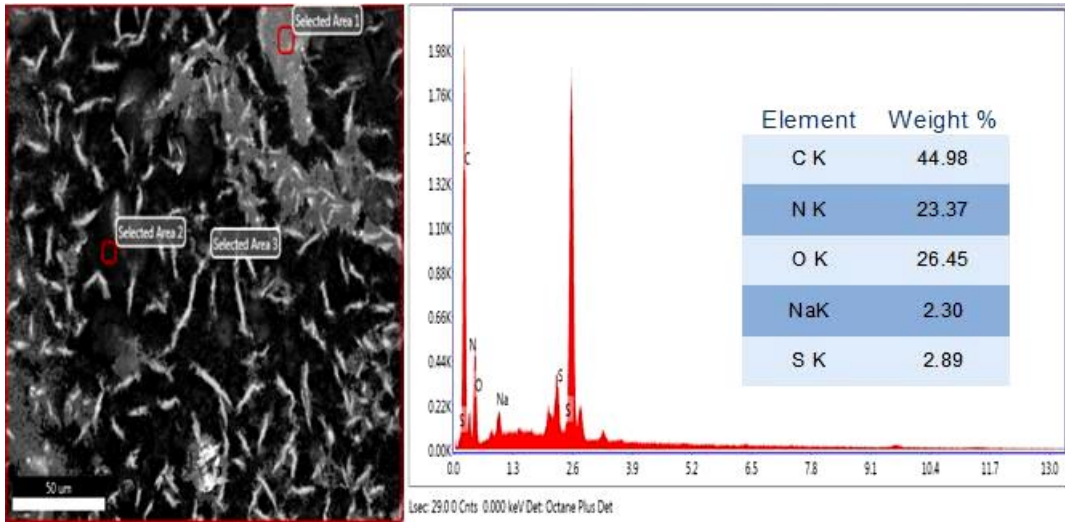
**Şekil 4.4.** HD-5 a) x5000 b) x10000 SEM Görüntüleri

HD-5 Hidrojeline ait SEM görüntüleri Şekil 4.4’de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde hidrojelin yüzeyinin pürüzsüz bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Hidrojelin bu yapısından dolayı boya tutma kapasitesinin düşük olacağı sonucuna ulaşıldı.



**Şekil 4.5.** HD-3 MO a) x5000 b) x10000 SEM Görüntüleri

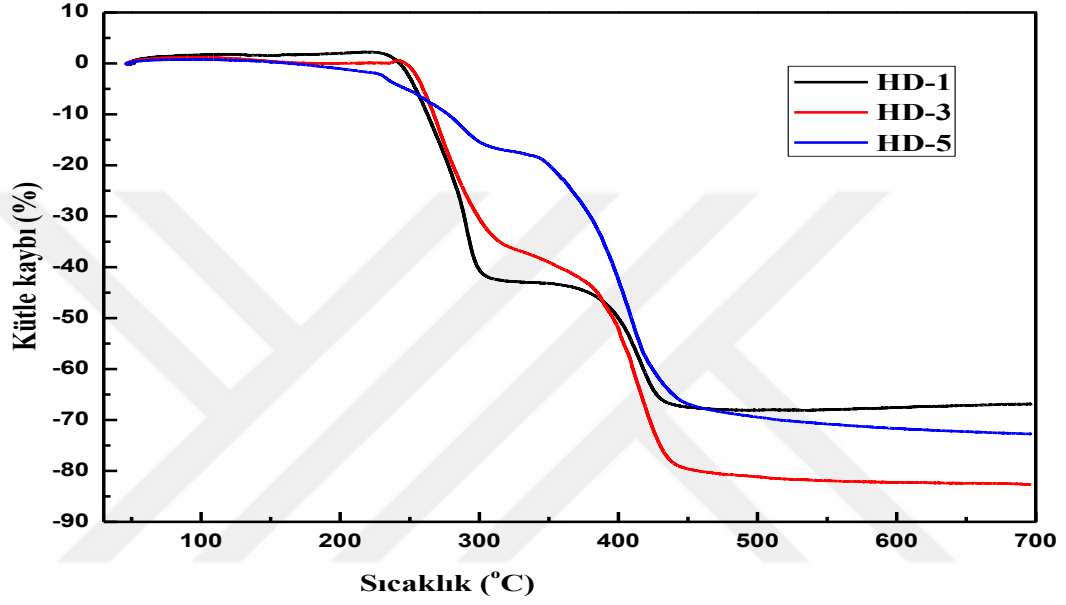
HD-3 Hidrojeline MO yüklemesi yapılmasıyla elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.5’de verilmiştir. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere HD-3 hidrojelinin pürüzlü yapısının aksine pürüzsüz bir yapının olduğu gözlemlendi. Bu durum yapının MO ile doldurularak kaplandığını göstermektedir. Ayrıca bu durumu Şekil 4.6 ile verilen EDAX analizi de desteklemektedir. Hidrojelin kimyasal yapısında S atomları olmamasına rağmen analiz sonucunda S atomlarının yer alması, MO’nun hidrojel yapıya adsorbe olduğunun kanıtı olarak değerlendirildi.



**Şekil 4.6.**HD-3 MO SEM-EDAX görüntüsü

#### 4.1.3. TGA Sonuçları

Hazırlanan hidrojellerin termal kararlılığını belirlemek için numuneler belirli bir sıcaklıkta dengeye ulaştırıldıktan sonra yüksek saflıkta azot atmosferi altında 700 °C değerine kadar sıcaklık artırılarak gerçekleştirildi. Sıcaklık artışına bağlı olarak kütle kaybını gösteren grafik Şekil 4.7’de verildi.



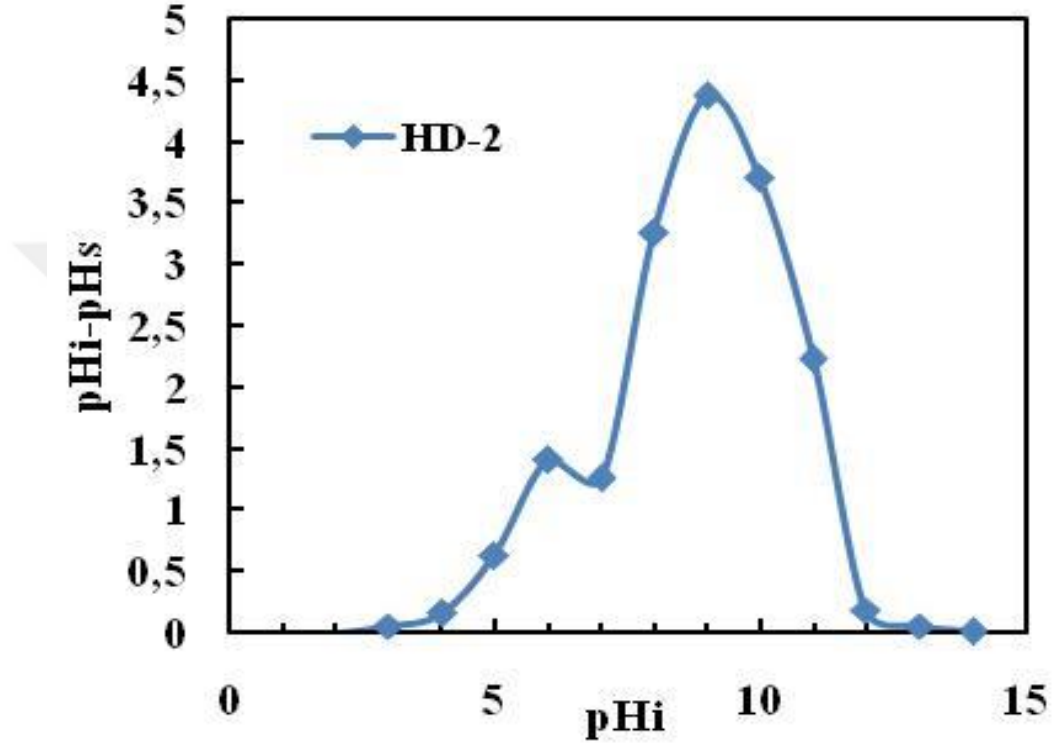
Şekil 4.7. Hazırlanan hidrojellerin sıcaklıkla kütle değişim eğrileri

Hidrojellerin yapısında 4 aşamalı bozunma meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.7). En çok kütle kaybının HD-3 hidrojelinde meydana geldiği anlaşılmaktadır. En az kütle kaybının ise HD-1 hidrojelinde gözlenmiştir. HD-1 hidrojelinde MAAM (Metakrilamit) monomeri yoktur. Hidrojelin yapısına MAAM (Metakrilamit) monomeri katılınca kütle kaybında artış olduğu gözlemlendi. Termal diyagramın başlangıç safhasında, ortam sıcaklığından yaklaşık 250 °C’ye kadar devam eden kütle kaybının, hidrofilik hidrojellerde bulunan suyun dehidratasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci aşamadaki, yaklaşık 250 ile 450 °C arasındaki kütle kaybının, hidrojellerdeki yan grupların parçalanmasına atfedilebilir. Üçüncü aşamadaki, 450 °C’nin ötesinde görülen kütle kaybının ise polimer zincirindeki ve matrislerdeki ana zincirlerin parçalanması şeklinde yorumlanabilir. Bir hidrojel, 450 °C’den yüksek bir sıcaklıkta ısıtılması, hızlı bir şekilde karbon dioksit ve uçucu hidrokarbonlara ayrışmasına neden olur [53].

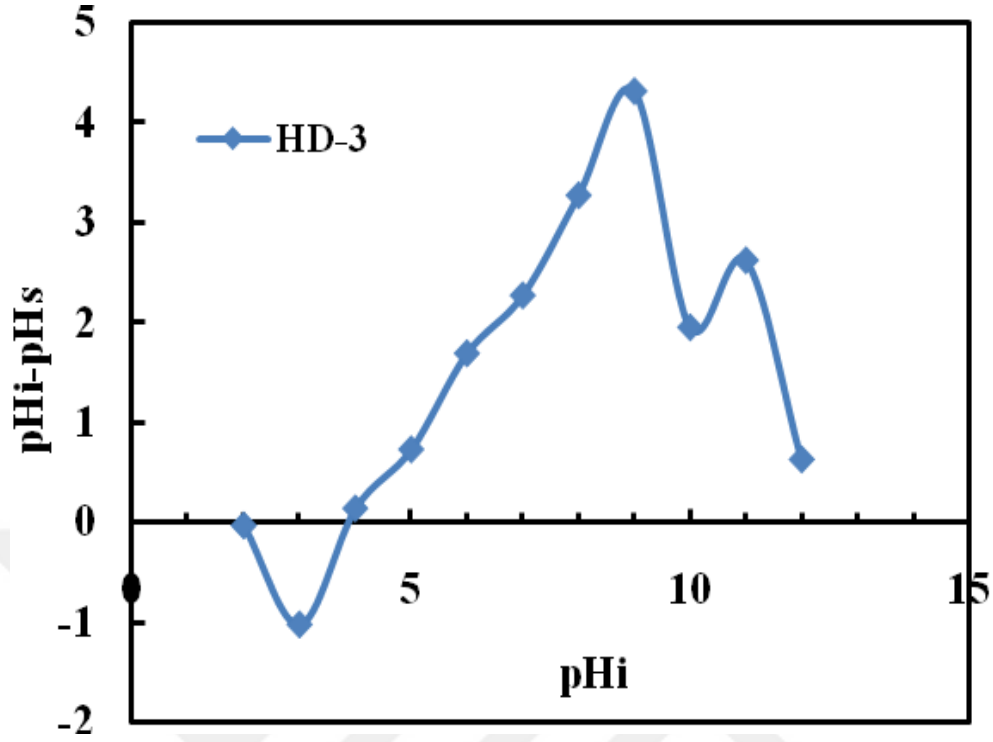


#### 4.1.4. Adsorbanların Nötral Yük Noktası Çalışma Sonuçları

Nötral yük noktasının belirlenmesiyle elde edilen adsorbanların verimli şekilde çalıştığı pH aralığı tespit edilmektedir. Nötral yük noktasını gösteren grafikler Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’ da verildi.



Şekil 4.8. HD-2 hidrojelinin nötral yük noktası grafiği

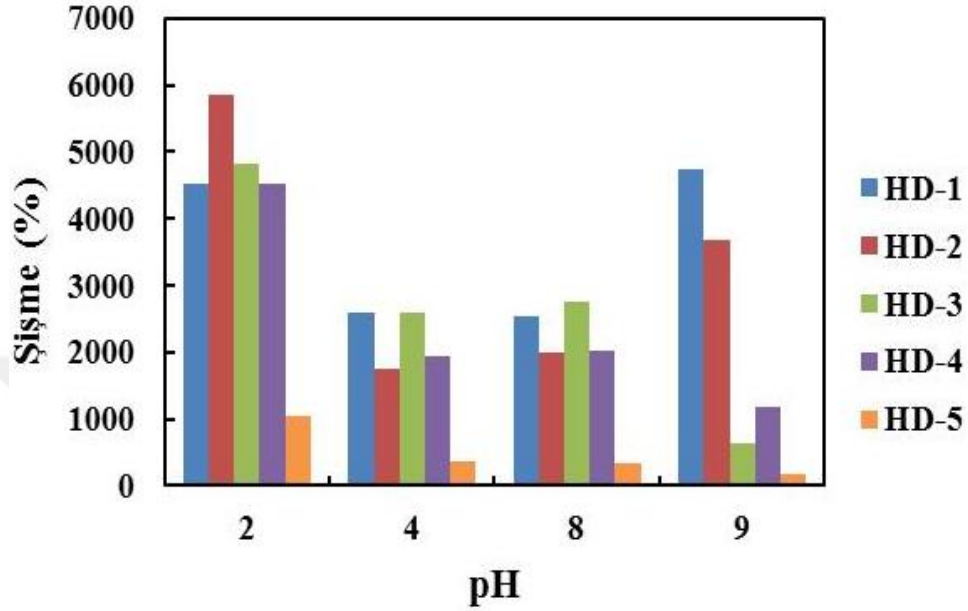


Şekil 4.9. HD-3 hidrojelinin nötral yük noktası grafiği

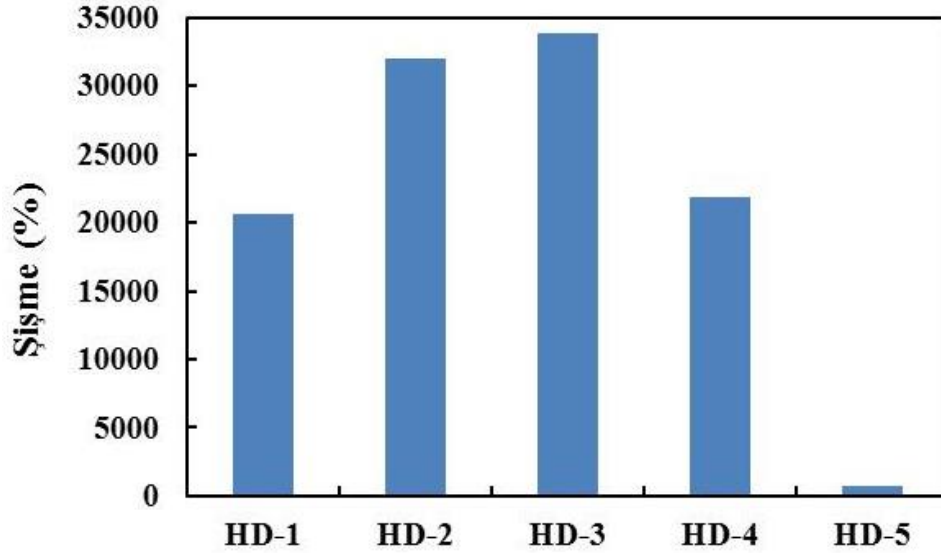
Grafiklerden de anlaşıldığı üzere nötral yük noktaları HD-2 için 2.5 ve HD-3 için 4.9 şeklindedir. Bu durum HD-2'nin ortam pH'ının 2,5'in üzerinde olması durumunda, HD-3 yüzeyinin ise ortam pH'ının 4,9'dan büyük olması durumunda hidrojellerin yüzeylerinin pozitif olacağını gösterir. Ayrıca, Zeta potansiyel ölçüm sonuçlarından HD-2 hidrojelinin zeta potansiyeli pH=4.5'de 46.4 mV ve pH=7.05 içinde 30.1 mV'dir. HD-3 hidrojelinin zeta potansiyeli pH=4'de 28.7 mV ve pH=8.2 içinde 23.5 mV olarak bulunmuştur. Bu sonuçlarda hidrojel yüzeylerinin pozitif olduğu anlamına gelmektedir. Bu veriler değerlendirildiğinde HD-2 ve HD-3 hidrojellerinin anyonik kirleticileri gidermek için adsorban olarak kullanılabilceği söylenebilir ve anyonik bir boya olan MO adsorpsiyonu için bazik bir çözelti ortamının daha uygun olduğu sonucuna ulaşıldı.

## 4.2. Hidrojellerin Şişme Çalışmaları

### 4.2.1. Şişmeye pH Etkisi



Şekil 4.10. Hidrojellerin % şişme değerlerinin pH ile değişimi grafiği (T=25 °C, m=0,1 g, t=24 s)



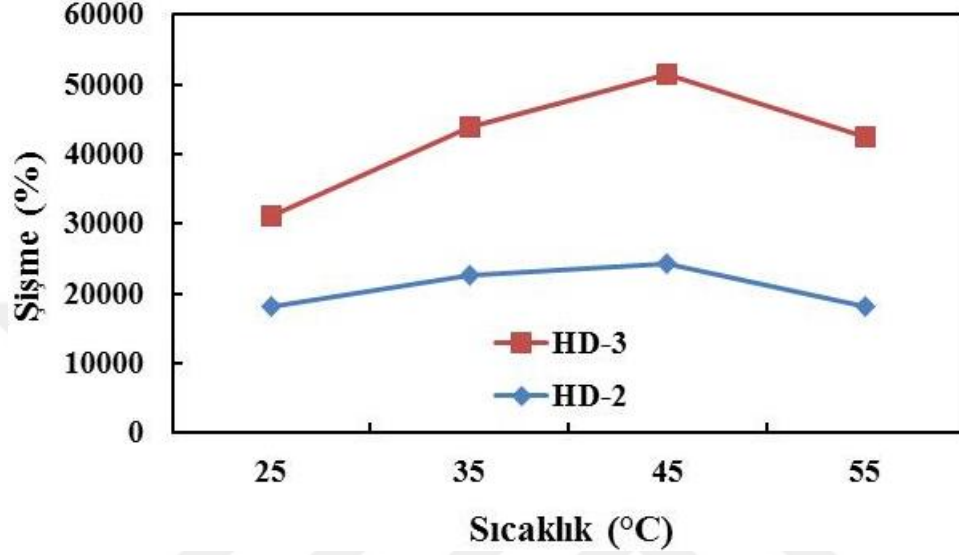
Şekil 4.11. Hidrojellerin % şişme değerlerinin saf sudaki değişimi (T=20 °C, m=0,1 g, t=24 s)

Tüm hidrojellerin şişme değerlerinin pH ile değişimi şekil 4.10 'da verildi. Grafikten de görüleceği gibi, hidrojeller düşük pH değerlerinde yüksek şişme değerlerine ulaştı; pH'nın artması ile şişme değerleri önce azaldı, pH=8'den sonra ise genellikle şişme değerleri yeniden yükseldi. Yalnızca HD-3, HD-4 ve HD-5 hidrojellerinde pH artışı şişme miktarında azaltıcı etkiye sebep oldu. Şişme de meydana gelen bu farklılıkların sebebi hidrojellerin iyonik bir yapıya sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. pH değerlerine ve zincirdeki iyonik kuvvetlere bağlı olarak farklı şişme davranışları meydana getirebilirler. Pozitif ya da negatif yüklerin çokluğunda benzer yükler birbirini daha çok iteceğinden şişme kolaylaşır. Böylece hidrojelde oluşan iyonlaşmış haldeki gruplar birbirlerini iterek yapının gevşemesini arttırır ve böylece şişme değerleri artar. Tam tersi bir durumda ise yani pozitif ya da negatif yüklerin azaldığı durumlarda da şişme miktarı azaldı [54].

Şekil 4.11 incelendiğinde HD-3 hidrojelinin saf su içerisinde en fazla şişme değerine sahip olduğu, sadece metakrilamit içeren HD-5 hidrojelinin çok az şişme sergilediği belirlendi. %50:50 monomer besleme oranındaki HD-3 hidrojelinin en fazla şişme göstermesi yapıdaki elektrostatik ve hidrofilik grupların fazla olması ile açıklanabilir.

#### 4.2.2. Şişmeye Ortam Sıcaklığının Etkisi

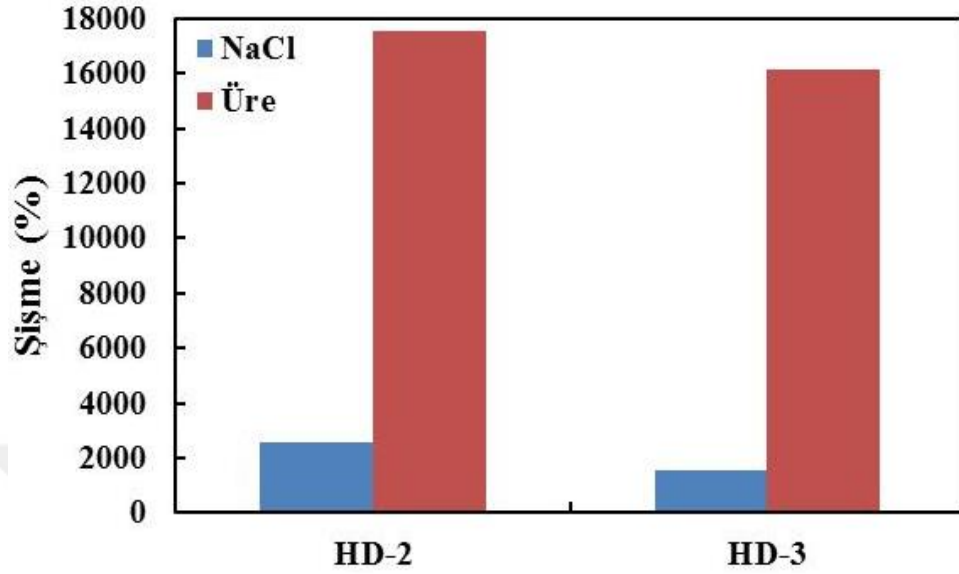
Sentezlenen HD-2 ve HD-3 hidrojellerinin değişen sıcaklıkla şişme miktarlarında meydana gelen değişim Şekil 4.11’de verildi.



Şekil 4.12. Hidrojellerin saf su içerisinde % şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimi grafiği (  $m=0,1$  g,  $t=6$  s)

Grafik incelendiğinde, her iki hidrojelinde de 45 °C’lik sıcaklık değerine kadar şişme miktarlarının arttığı, bu sıcaklık üzerindeki artışta ise her iki hidrojelinde şişme miktarında azalmanın olduğu görülmektedir. Bu durum hidrofilik - hidrofobik etkileşimlerle açıklanabilir. 45 °C’lik sıcaklık değerine kadar hidrojeldeki hidrofilik grupların su molekülleri ile etkileşimlerinin baskın olduğu ve şişme değerlerinin bu nedenle arttığı, ayrıca bu artışın, sıcaklık artışı ile hidrojel içerisindeki polimer moleküllerinin termal hareketliliklerinin artmasından da kaynaklandığı düşünülebilir [55]. 45 °C’nin üstüne çıktığında hidrojelde hidrofobik etkileşimlerin baskın olduğu ve bu durumun hidrofilik gruplar ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını zayıflattığı ve bu nedenle de şişme değerlerinin azaldığı düşünülebilir [56-57].

#### 4.2.3.Şişmeye Elektrolit Etkisi



Şekil 4.13. Hidrojellerin % şişme değerlerine elektrolit etkisi grafiği (T=25 °C, m=0,1 g, t=24 s)

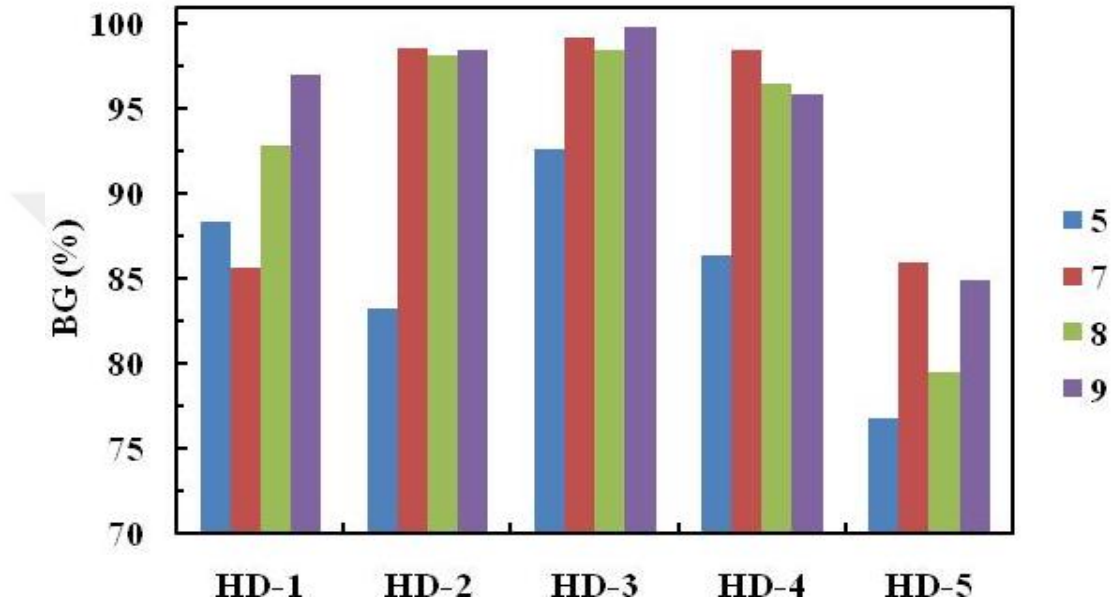
Şekil 4.13 incelendiğinde hidrojellerin şişme kapasitelerinin elektrolit türünden oldukça fazla etkilendiği görülmektedir. Genellikle, tuz çözeltilerindeki jel ve sulu fazlar arasındaki ozmotik basınç azalması sonucu şişme miktarı azalır. Şişmenin güçlü bir şekilde azalmasının ortama eklenen NaCl tuzuna bağlı olduğu açıktır. Sulu ortamda elektrolit bulunması, hidrojel ağına karşıt yüklü iyonlar, hidrojel ağı ve çözelti arasındaki ozmotik basıncın azalmasına sebep olur ve bundan dolayı hidrojellerin denge şişme oranları azalır. Ayrıca çözeltide fazla miktarda katyonun bulunması polimer zincirindeki anyonik gruplar arasındaki itmeleri azaltarak polimer zincirlerinin birbirlerine yaklaşmalarına sebep olur. Bu da aslında bir nevi çapraz bağlayıcı şeklinde görev yapması olarak yorumlanabilir. Tüm bu etkenler hidrojellerde denge şişme oranlarında azalmaya neden oldu [58-59].

#### 4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

##### 4.3.1.Adsorpsiyona pH Etkisi

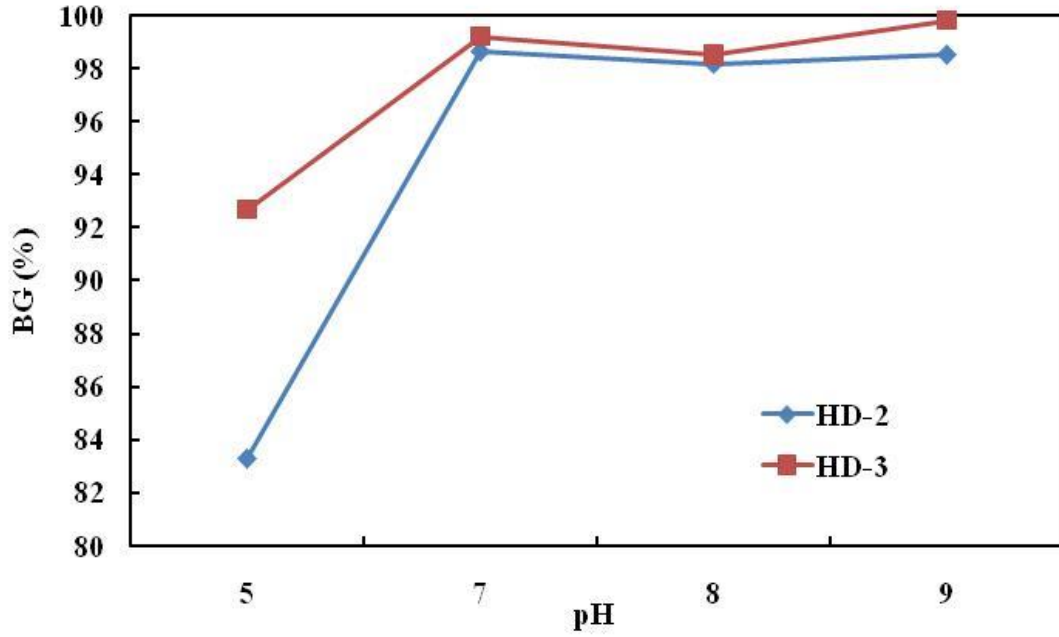
Şekil 4.14 'de verilen grafiğe göre HD-1 'in en iyi çalıştığı pH=5, HD-2'nin pH=7, HD-3'ün pH=9, HD-4'ün pH=7 ve HD-5'in ise pH=9 olarak tespit edildi. En yüksek

boya giderim miktarlarının HD-2 ve HD-3 hidrojellerine ait olduğu grafikten anlaşılmaktadır. Bu bilgiler ışığında çalışmaların en başında hazırlanan 5 hidrojin boya giderim miktarlarına bakılarak en iyi çalışan hidrojellerin HD-2 ve HD-3 olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle çalışmalara HD-2 ve HD-3 hidrojelleriyle devam edildi.



Şekil 4.14. HD-1, HD-2, HD-3, HD-4 ve HD-5 Hidrojellerinin MO adsorpsiyonuna pH etkisi ( $C_{MO}=100$  ppm pH=9,  $T=25$  °C,  $V=50$  mL,  $m=0,1$  g,  $t=6$  s)

Metil Oranjın adsorpsiyonu için hazırlanan 100 ppm'lik çözeltilerden 50 ml hacminde alınan örneklerin pH'ları 5, 7, 8 ve 9 olacak şekilde ayarlandı. 0,1 g HD-2 ve HD-3 hidrojelleri çözelti içerisine eklendikten sonra 6 saat boyunca 250 rpm'de ve 25 °C'de çalkalanarak yapılan çalışmanın sonuçları Şekil 4.14'deki grafikte verildi.



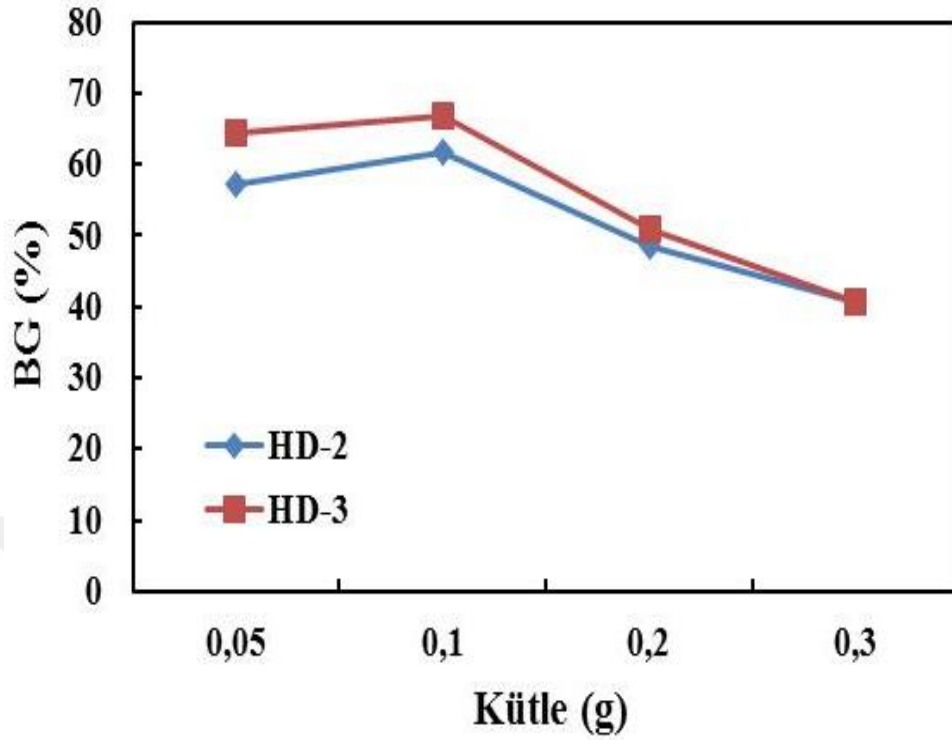
**Şekil 4.15.** HD-2 ve HD-3 Hidrojelinin MO adsorpsiyonunda pH etkisi ( $C_{MO}=100$  ppm,  $T=25$  °C,  $V=50$  mL,  $m=0,1$  g,  $t=6$  s)

Grafikten de anlaşılacağı üzere pH=5’de HD-2 ve HD-3 hidrojenlerinde boya giderim oranı diğer pH değerlerine göre daha azdır. pH değeri arttıkça boya giderim oranı artış gösterdi. Bu çalışma sonucunda hidrojenlerin en iyi çalıştığı pH değeri 9 olarak tespit edildi ve diğer çalışmalarda ortam pH ‘ı 9 olarak ayarlandı.

#### 4.3.2.Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi

Hazırlanan 50 ppm’lik metil oranj çözeltisinde adsorpsiyon işlemine adsorban miktarının etkisini incelemek için 50 ml alınan çözeltiliye 0,05, 0,1, 0,2 ve 0,3 gram olacak şekilde HD-2 ve HD-3 hidrojenlerinden eklenerek pH=9’a ayarlanan ortamda 250 rpm’de 6 saat çalkalandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16’da verildi.



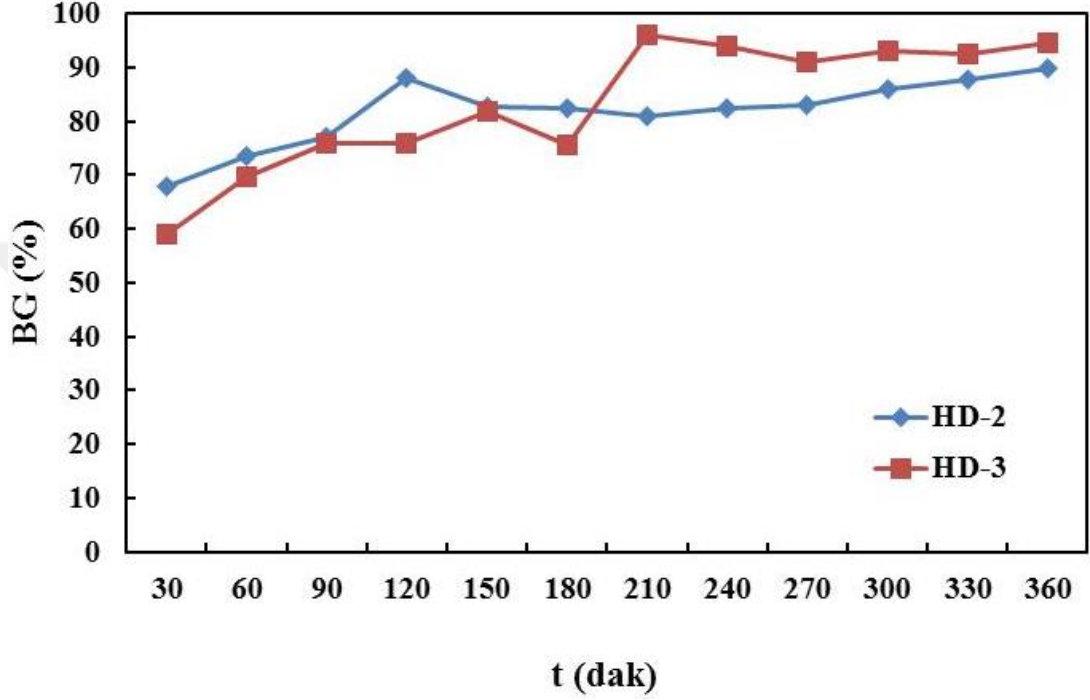


**Şekil 4.16.** HD-2 ve HD-3 Hidrojelinin MO adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi ( $C_{MO}= 50$  ppm, pH=9, V=50 mL, t=6 s)

Şekilden de görüldüğü gibi belli bir değere kadar artan adsorban miktarı ile boya giderim miktarının arttığı ancak belli bir değerden sonra boya giderim miktarının azaldığı gözlemlendi. En yüksek boya giderim yüzdesinin hidrojel kütlelerinin 0,1 g olduğu durumda elde edildi. Artan adsorban miktarı ile boya giderimindeki artış; artan adsorban miktarı ile birim adsorban başına aktif grup sayısının artması ile, boya giderimindeki azalma ise belli bir adsorban miktarından sonra aktif fonksiyonel grupların kendi aralarındaki etkileşim sonucu birim adsorban başına düşen aktif grup sayısındaki azalma ile açıklanabilir. Benzer sonuçlar farklı araştırmacıların paketlemede kullanılan köpük atıklardan (polistiren köpük) üretilen adsorbana asit oranı'nın adsorpsiyonu çalışmasında da gözlemlenmiştir [60]. Bundan sonraki çalışmalarda hidrojel kütlesi 0,1 g olarak alındı.

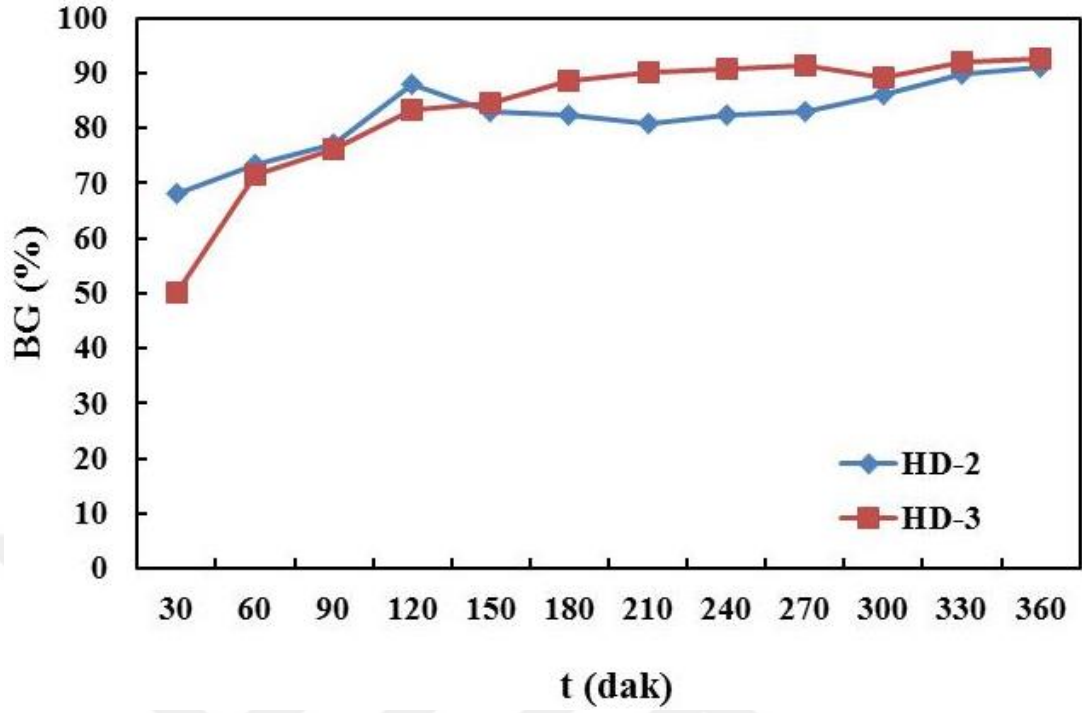
### 4.3.3. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi

HD-2 ve HD-3 hidrojellerinin Metil Oranj adsorpsiyonunda sürenin etkisini tayin etmek için 50 ppm boya derişiminde pH=7 ve pH=9'da çalışıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verildi.



Şekil 4.17. HD-2 ve HD-3 Hidrojelinin MO adsorpsiyonunda sürenin etkisi ( $C_{MO}=50$  ppm pH=7,  $T=25$  °C,  $V=50$  mL,  $m=0,1$  g)

Şekil 4.17'den görüldüğü üzere boya giderim miktarının zamana bağlı olarak genellikle arttığı belli bir süre sonunda ise artmanın sabitlendiği gözlemlendi. 6 saatlik bir adsorpsiyon süresi sonunda MO giderim miktarı HD-2 için %89,8 iken HD-3 için ise bu değer %94,5 olarak belirlendi. Şekil 4.17 pH=9 için süre etkisi sonuçları incelendiğinde doygunluk süresinin değişmediği, diğer bir ifade ile doygunluk süresinin altı saat olduğu, ancak boya giderim yüzdesinin HD-2 için %91,1 iken HD-3 için bu değer %92,4 oldu belirlendi. 6 saatlik çalışma süresinde en yüksek giderim miktarına ulaşıldı ve bundan sonraki çalışmalar bu süreye göre gerçekleştirildi.

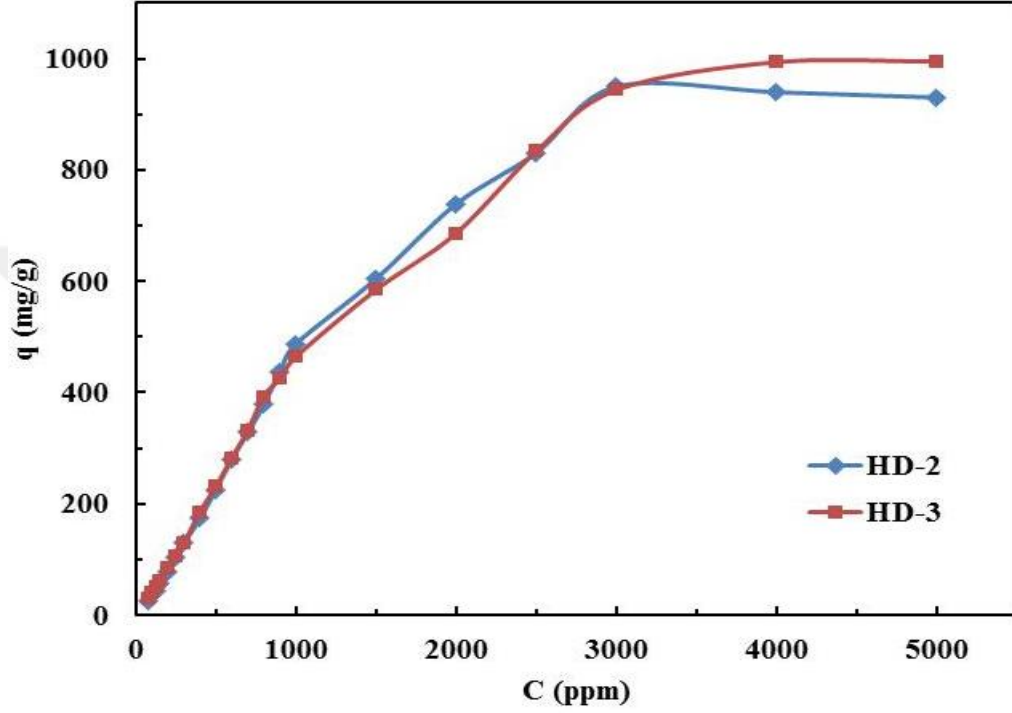


**Şekil 4.18.** HD-2 ve HD-3 Hidrojelinin MO adsorpsiyonunda sürenin etkisi ( $C_{MO}=50$  ppm pH=9,  $T=25$  °C,  $V=50$  mL,  $m=0,1$  g,  $t=6$  s)

HD-2 ve HD-3 hidrojellerinin Metil Oranj adsorpsiyonunda sürenin etkisini tayin etmek için 50 ppm boya derişiminde ve pH=9'da çalışıldı. Şekil 4.17'deki grafik bu çalışma sonucunda elde edilmiştir. Grafiğe bakılarak boya giderim miktarının zamana bağlı olarak genellikle arttığı gözlemlenmiştir. Bu MO giderim miktarı HD-2 için %91,1 iken HD-3 için ise %92,4 şeklindedir. 6 saatlik çalışma süresinde en yüksek giderim miktarına ulaşıldığı tespit edilerek bütün çalışmalar bu süreye göre gerçekleştirildi.

#### 4.3.4. Adsorpsiyona Boya Konsantrasyonunun Etkisi

HD-2 ve HD-3 hidrojellerinde MO adsorpsiyonunda başlangıç boya derişiminin etkisini araştırmak için yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verildi.

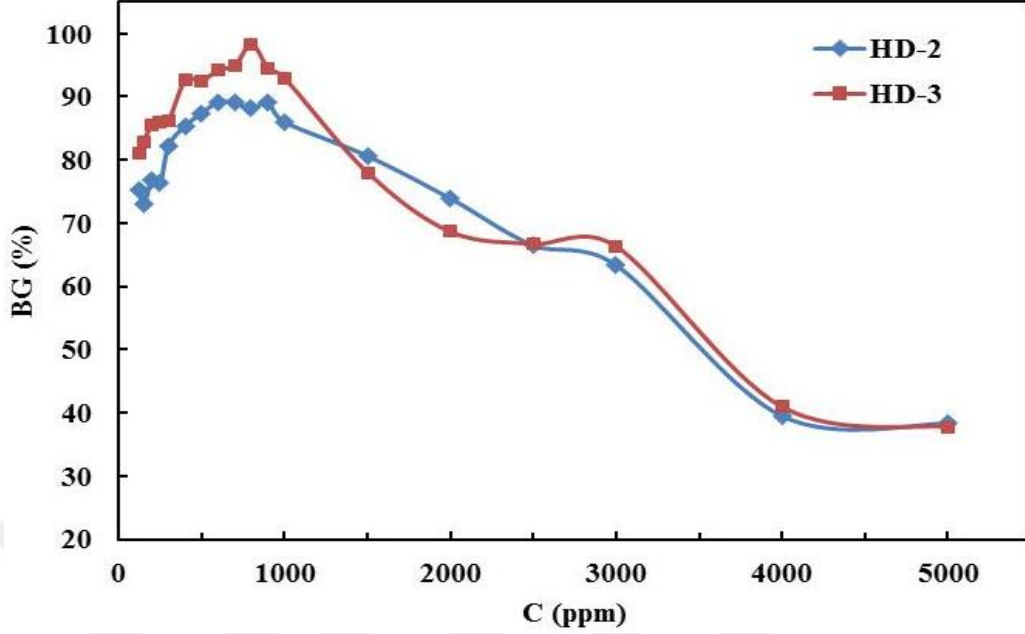


Şekil 4.19. HD-2 ve HD-3 hidrojellerinin C-q grafiği (pH=9, T=25 °C, V=50 mL, m=0,1 g, t=6 s)

Şekil 4.18 den görüldüğü gibi HD-2 hidrojelinin 950 mg/g ve HD-3 hidrojelinin 994 mg/g MO adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları belirlendi. Elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin literatürde yer alan bazı çalışmalar ile kıyaslama sonuçları Tablo 4.1'de verildi. Tablo 4.1'den görüldüğü gibi hazırlanan hidrojellerin MO için adsorpsiyon kapasitelerinin iyi olduğu söylenebilir.

**Tablo 4.1.** Adsorpsiyon kapasitelerinin literatür ile karşılaştırılması

Adsorban türü	Boya	$q_m$ (mg/g)	Referans
(poli (AM-ko-DADMAC)/silika) hidrojel	MO	31,3	40
(GG-g-poli (DMAEMA)) hidrojel	MO	25,8	41
Çapraz bağlı poli (PEGM- <i>ko</i> -DEAEM)	MO	212,7	43
Çapraz bağlı kitosan-gloksiyal/TiO <sub>2</sub>	MO	416,1	47
Klorometillendirilmiş PS	MO	70,9	48
poli(METAC)	FL	1394	49
poli(METAC)	OG	1490	49
poli(METAC)	IC	1341	49
poli(METAC)	ACG	1011	49
poli(METAC)	CR	1043	49
HD-2, HD-3	MO	950, 994	Bu çalışma

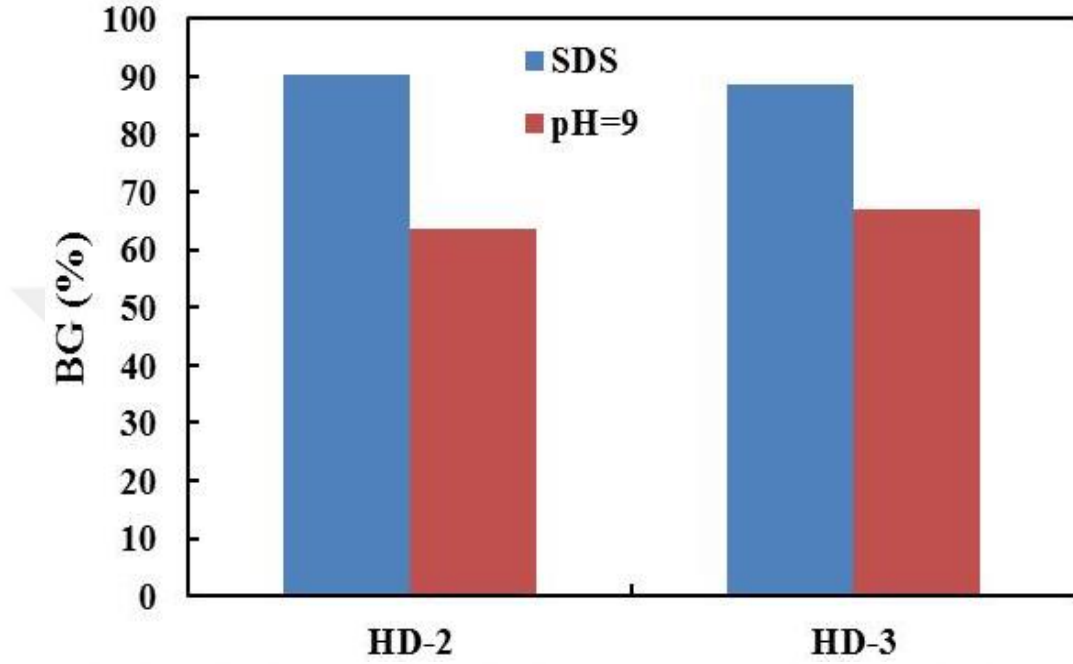


**Şekil 4.20.** HD-2 ve HD-3 hidrojenlerinin C-BG(%) grafiği (pH=9, T=25 °C, V=50 mL, m=0,1 g, t=6 s)

Ayrıca, boya gideriminin (%) başlangıç boya derişimiyle değişimi Şekil 4.19’da verildi. Şekil 4.19’dan görüldüğü gibi her iki hidrojelinde boya giderim davranışları birbirine benzemektedir. HD-3 hidrojelinin HD-2’den daha fazla boya giderim etkinliğine sahip olduğu görülmektedir. Her iki hidrojel için 1000 ppm e kadar artan boya derişimiyle boya giderim oranının arttığı, ancak 1000 ppm üzerindeki derişimlerde boya gideriminin azaldığı görülmektedir. Benzer sonuçlar Mirzaeinejad ve Mansoori’nin yaptığı çalışmada da görülmüştür [61]. Bu sonuçlardan HD-2 ve HD-3 hidrojenlerinin 1000 ppm gibi oldukça yüksek bir derişim de MO ve ona benzer (anyonik) boyaların giderimi için etkin bir adsorban olabileceği düşünülmektedir.

#### 4.3.5. Adsorpsiyona İyonik Şiddetin Etkisi

HD-2 ve HD-3 hidrojjellerinin saf su ve içeriği 3.3.2. de verilen sentetik deniz suyunda (SDS) boya giderim değerleri Şekil 4.20. de verildi.

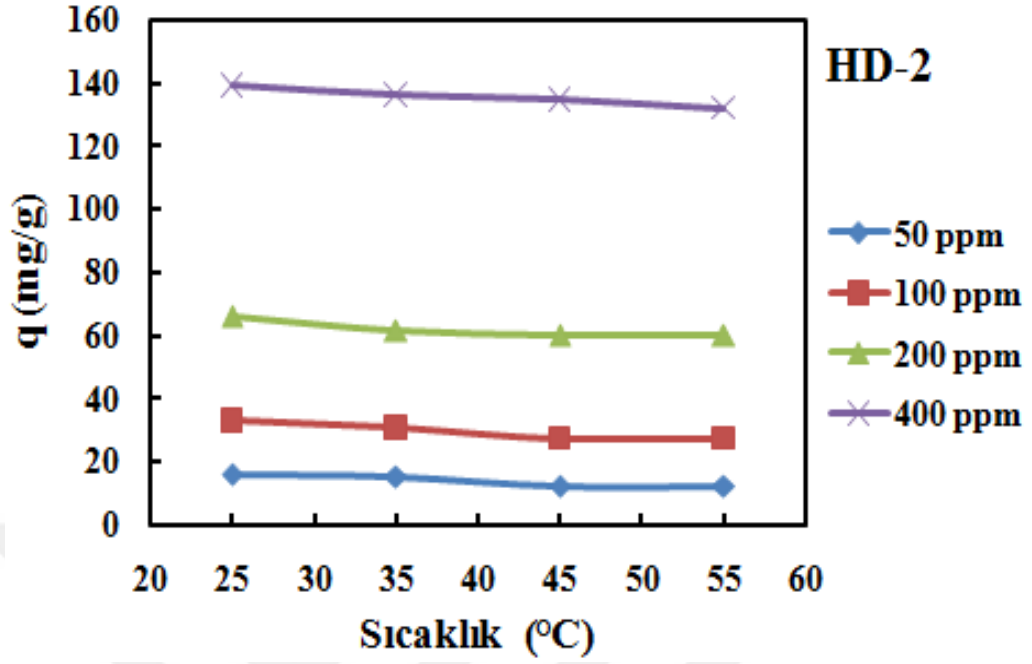


Şekil 4.21. Adsorpsiyona iyonik şiddetin etkisi ( $C_{MO}=50$  ppm,  $V=50$  mL (25mL SDS),  $T:25$  °C,  $m=0,1$  g,  $t=6$  s)

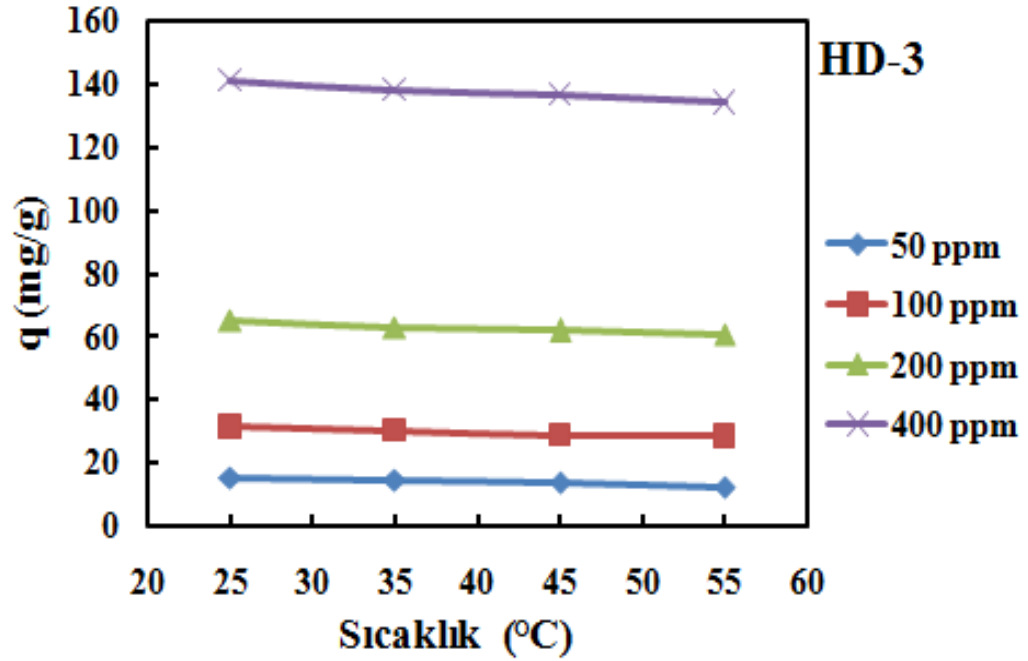
Şekil 4.20’de verilen sonuçlardan da görüldüğü gibi her iki hidrojeline saf su ve SDS ortamında MO adsorpsiyonu davranışının benzer olduğu görülmektedir. Ancak SDS ortamında her iki hidrojel içinde boya giderim değerinin saf su ortamından daha yüksek olduğu bu durumunda iyonik şiddetin itici kuvveti artırarak boya giderimine pozitif katkı yaptığı şeklinde yorumlandı.

#### 4.3.6. Adsorpsiyona Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyona sıcaklığın etkisini araştırmak için farklı sıcaklık değerlerinde (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) ve farklı başlangıç MO derişimlerinde (50, 100, 200 ve 400 ppm) çalışıldı. HD-2 ve HD-3 hidrojjellerine MO adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi için bulunan sonuçlar Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’ de verildi.



Şekil 4.22. HD-2 Hidrojeline MO adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ( $C_{MO}=50$  ppm, pH=9, V=50 mL, m=0,1 g, t=6 s)



Şekil 4.23. HD-3 Hidrojelinin MO adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ( $C_{MO}=50$  ppm, pH=9, V=50 mL, m=0,1 g, t=6 s)



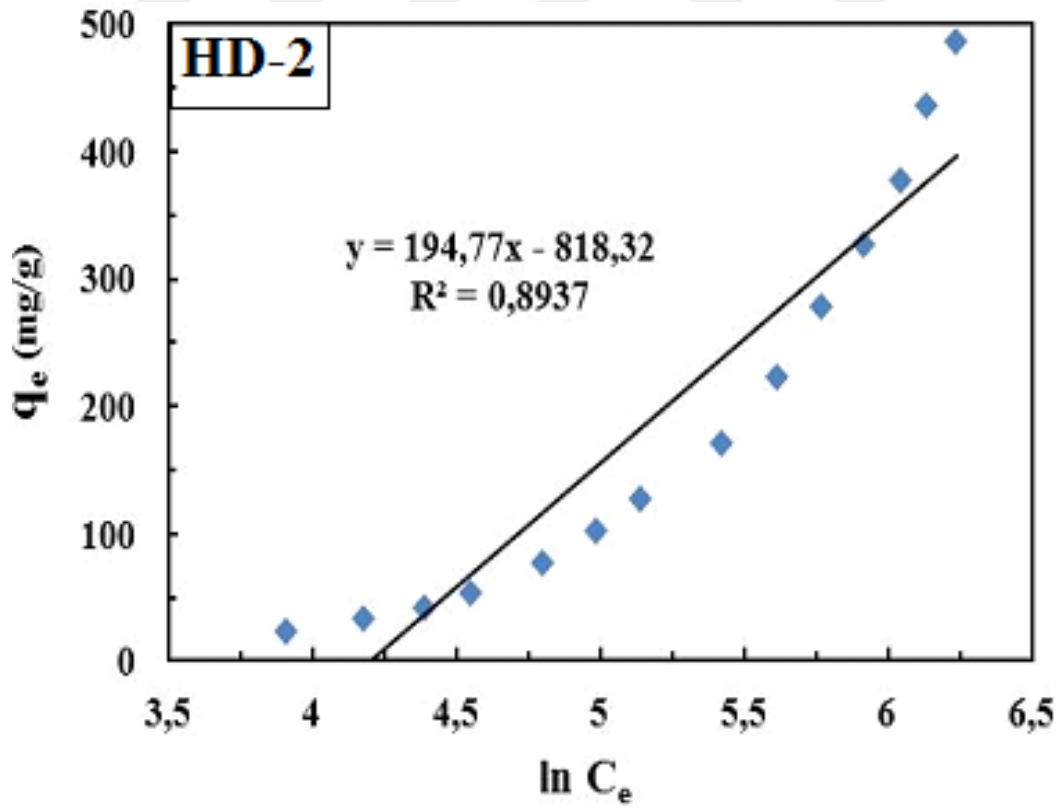
Verilen grafikler incelendiğinde, genellikle bütün derişim değerlerinde HD-2 ve HD-3 hidrojellerinde sıcaklık artışıyla birlikte boya gideriminde bir miktar azalma meydana geldi. Bu durum her iki hidrojeline MO adsorpsiyonunda sıcaklık değişiminden olumsuz yönde etkilendiğini gösterir. Buradan HD-2 ve HD-3 hidrojellerinin MO adsorpsiyonlarının ekzotermik olduğu sonucuna ulaşılabılır. Termodinamik sonuçlarda bu durumu desteklemektedir.

#### **4.4. Adsorpsiyon İzotermi Çalışma Sonuçları**

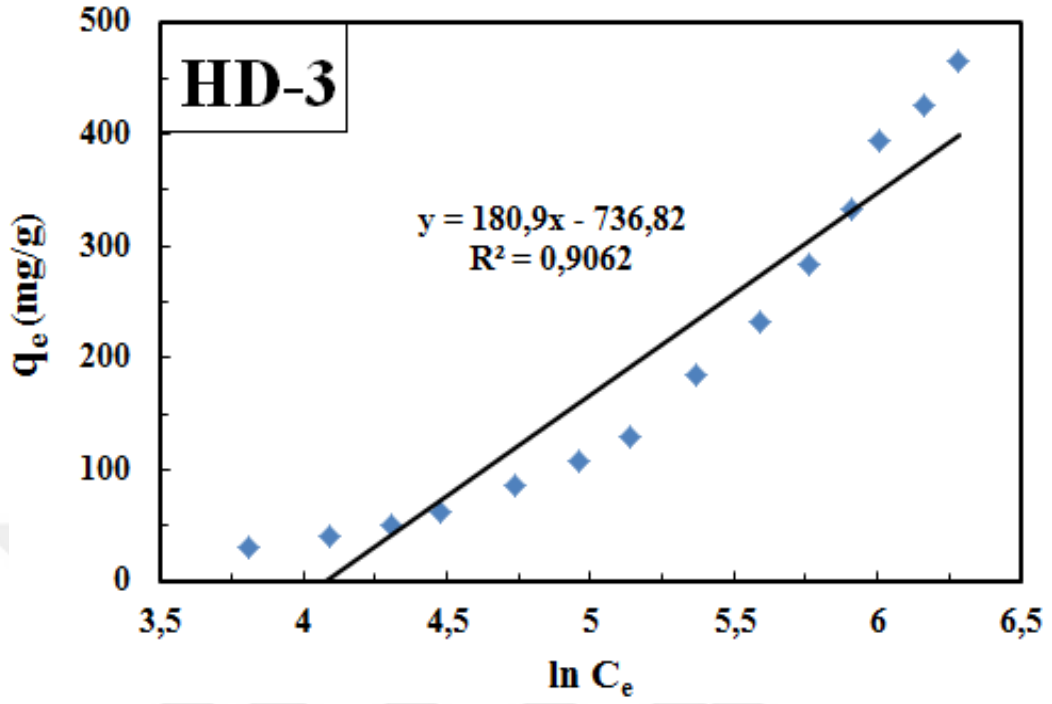
Hazırlanan jellerin MO adsorpsiyonu izoterm davranışlarını araştırmak amacıyla Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanıldı. HD-2 ve HD-3 hidrojellerinin MO adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modelinden elde edilen sonuçlar Langmuir izoterm denklemine uygun olmadığı için elde edilen sonuçlar verilmedi. Temkin izotermi için  $\ln C_e$  değerlerine karşılık  $q_e$  değerleri alınarak düzenlenmiş olan grafikler HD-2 hidrojeli için Şekil 4.26, HD-3 hidrojeli için Şekil 4.27’de, Freundlich izotermi için  $\ln C_e$  değerine karşı,  $\ln q_e$  değerleri ile düzenlenen grafikler, HD-2 hidrojeli için Şekil 4.28, HD-3 hidrojeli için Şekil 4.29’da verildi. Freundlich ve Temkin izoterm modelleri için oluşturulan grafiklerden yararlanılarak hesaplanan izoterm sabitleri Tablo 4.2’de verildi.

**Tablo 4.2.** İzoterm eğrilerinden elde edilen değerler

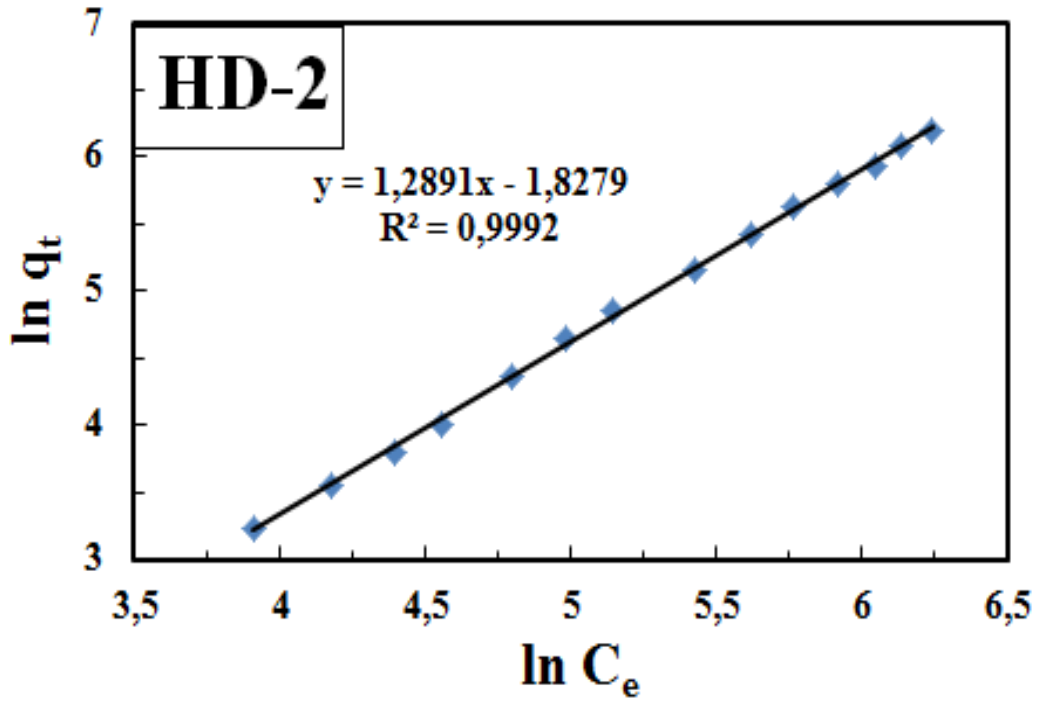
<b>Temkin izotermi</b>			
Adsorban	$R^2$	B (kJ/mol)	$A_T$ (L/mg)
HD-2	0,8937	194,77	0,0150
HD-3	0,9062	180,9	0,0170
<b>Freundlich izotermi</b>			
Adsorban	$R^2$	1/n	$K_F$ ( $L^{1/n} mg^{1-1/n}/g$ )
HD-2	0,9992	1,29	6,221
HD-3	0,9983	1,15	1,019



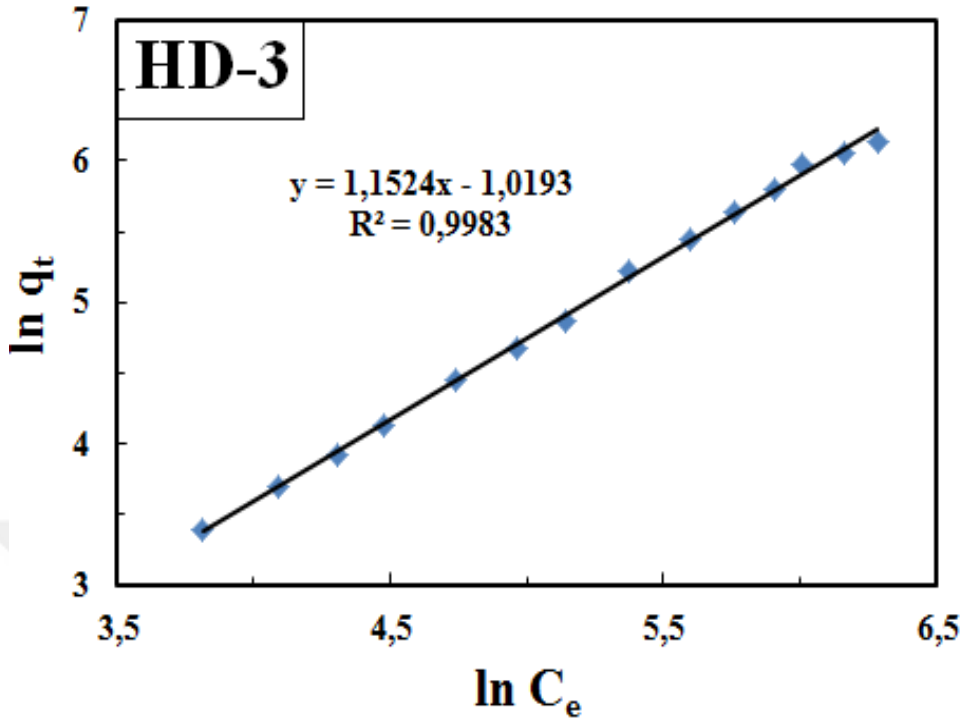
**Şekil 4.24.** HD-2 Hidrojelinin MO adsorpsiyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.25. HD-3 Hidrojelinin MO adsorpsiyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.26. HD-2 Hidrojelinin MO adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi

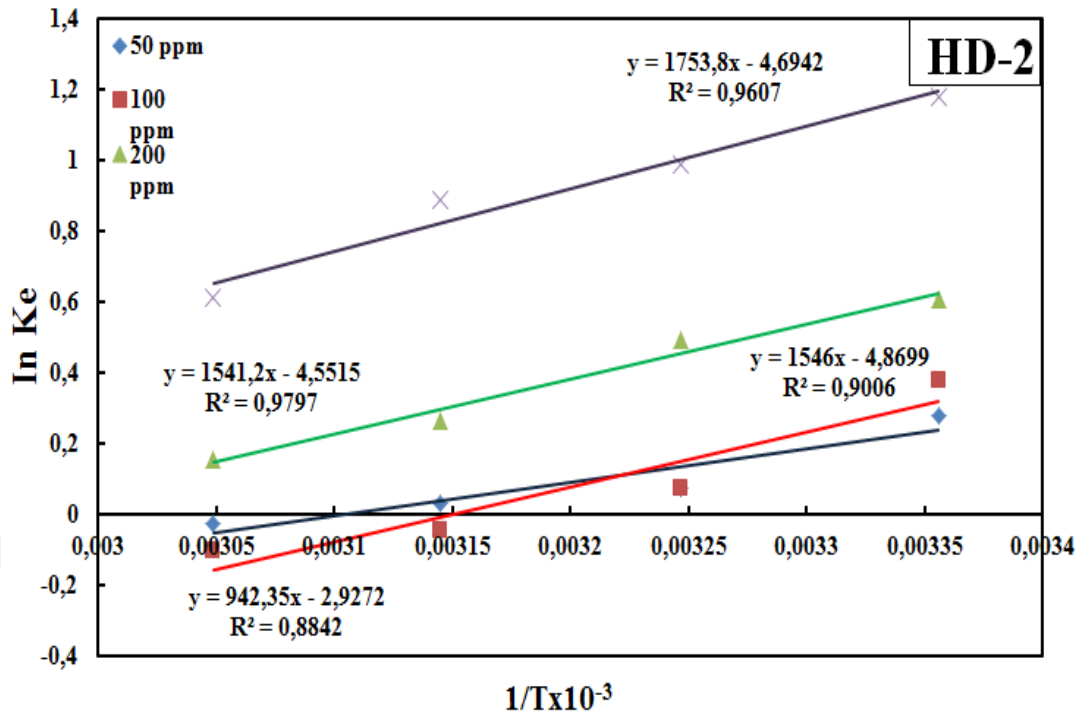


**Şekil 4.27.** HD-3 Hidrojelinin MO adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi

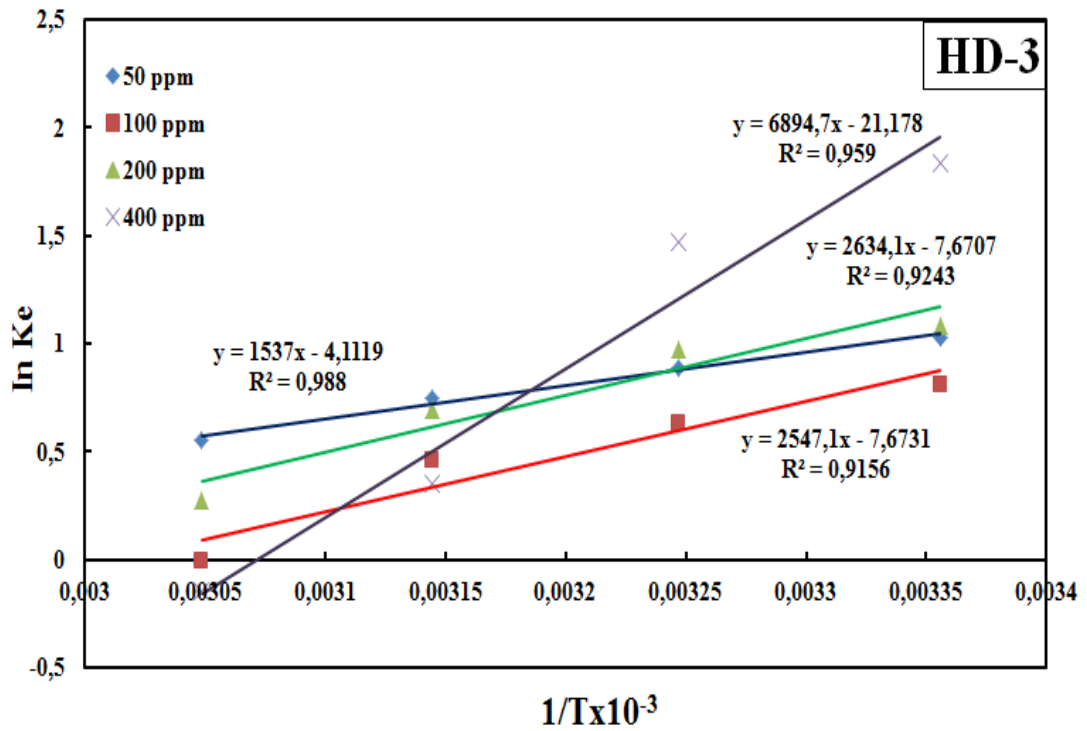
Tablo 4.2’de verilen izoterm modelleri için  $R^2$  değerleri incelendiğinde her iki hidrojele MO adsorpsiyonu için Freundlich izotermine daha uygun model olduğu söylenebilir. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması yüzeyde yer alan adsorpsiyon merkezlerinin eşenerjili olmadığı, MO adsorpsiyonun çok tabakalı bir adsorpsiyon olduğunu gösterir [62].  $1/n$  değerinin birden büyük olması ( $1/n > 1$ ) HD-2 ve HD-3 hidrojellerinin daha yüksek konsantrasyonları için uygun adsorbanlar olduğunu göstermektedir [61]. Bu durum artan derişimle boya gideriminin artmasıyla uyumludur (Şekil 4.18 ve Şekil 4.19).

#### 4.5. Termodinamik Çalışma Sonuçları

Termodinamik nicelikleri belirlemek münasebetiyle Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’deki grafikler kullanıldı. Termodinamik nicelik sonuçları Tablo 4.2’ de sunuldu.



Şekil 4.28. HD-2 üzerine 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm ve 400 ppm'deki MO Adsorpsiyon termodinamiği, (pH=9, t=6, V=50 ml, m=0,1 g)



Şekil 4.29. HD-3 üzerine 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm ve 400 ppm'deki MO Adsorpsiyon termodinamiği, (pH=9, t=6 s, V=50 ml, m=0,1 g)

**Tablo 4.3.** Termodinamik nicelikler

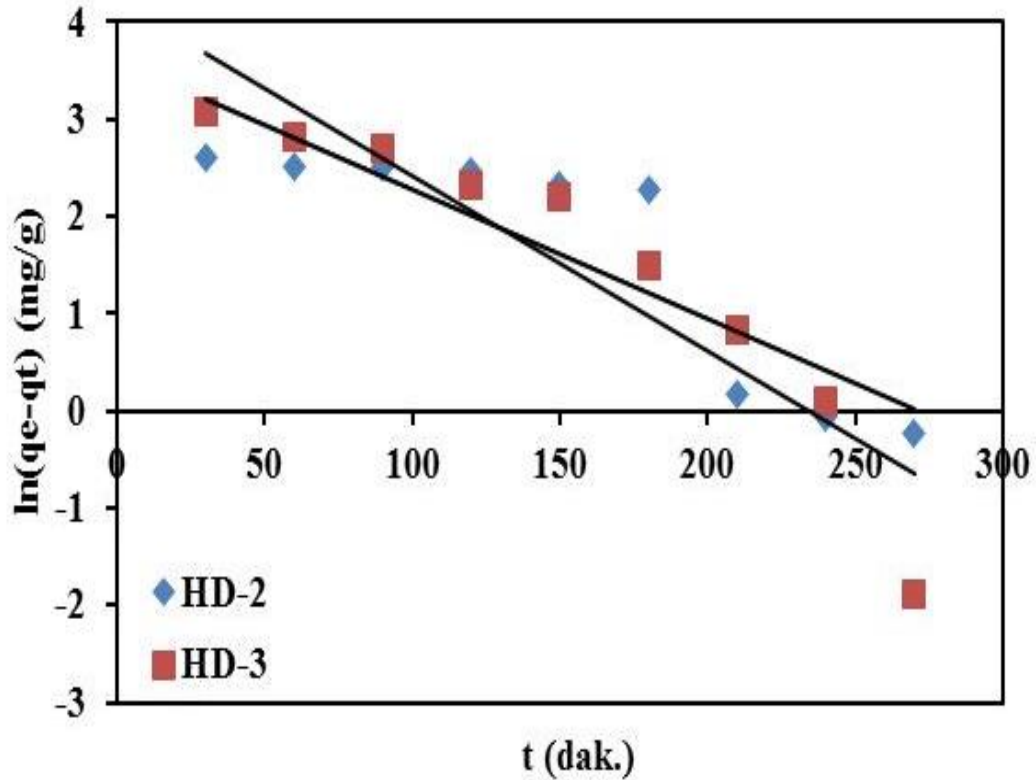
Ürün	Ci (mg/L)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol.K)	$\Delta G$ (kJ/mol)			
				298K	308K	318K	328K
<b>HD-2</b>	50	-7,8	-0,02	-1,84	-1,64	-1,44	-1,24
	100	-12,8	-0,04	-0,88	-0,48	-0,08	0,32
	200	-12,8	-0,04	-0,88	-0,48	-0,08	0,32
	400	-14,5	-0,04	-2,58	-2,18	-1,78	-1,38
<b>HD-3</b>	50	-12,7	-0,03	-2,59	-2,24	-1,9	-1,56
	100	-21,2	-0,06	-3,32	-2,72	-2,12	-1,52
	200	-21,9	-0,06	-4,02	-3,42	-2,82	-2,22
	400	-57,3	-0,18	-4,85	-3,09	-0,06	1,74

Tablo 4.3’de verilen sonuçlar incelendiğinde, çalışılan bütün derişimlerde entalpi ( $\Delta H$ ) değerinin negatif çıkması her iki hidrojin MO adsorpsiyonunun ekzotermik (ısı veren) olduğu anlamına gelir. Yine tabloda yer alan entropi( $\Delta S$ ) değlerinin

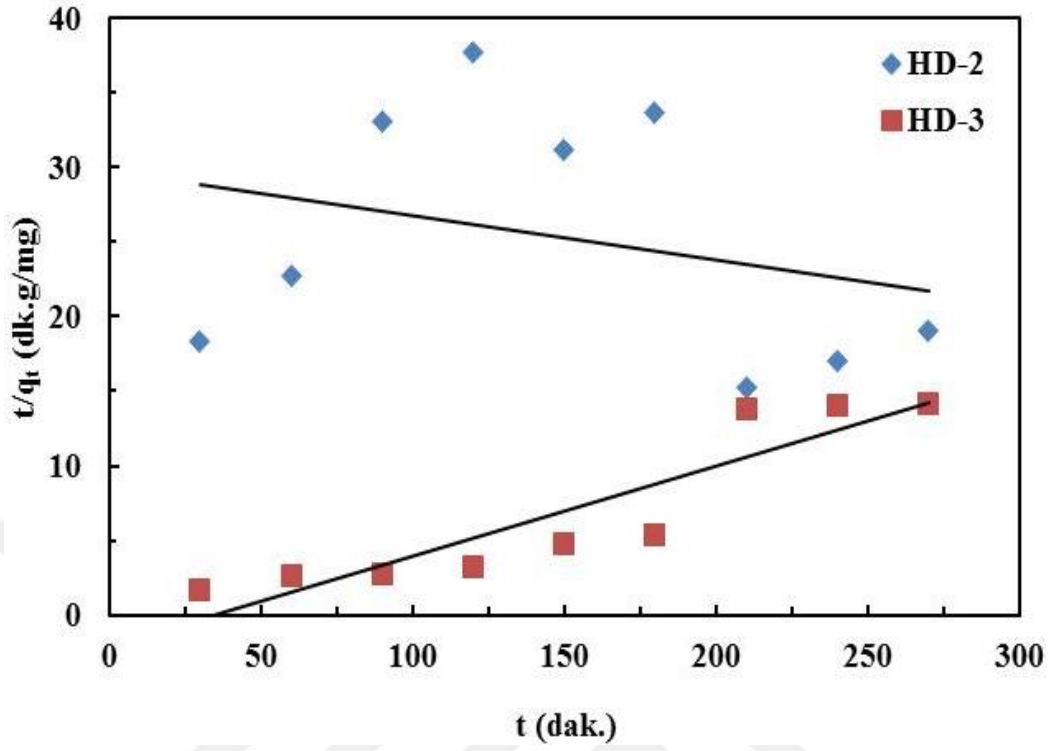
tamamının negatif olması ise hidrojel ile çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin azaldığını gösterir. Yani başka bir deyişle adsorpsiyon sürecinde düzensizlik azalmaktadır. Gibbs serbest enerji( $\Delta G$ ) değerleri incelendiğinde ise, her iki hidrojel için artan sıcaklıkla Gibbs serbest enerjisinin arttığı görülmektedir. Bu durum her iki hidrojelde de adsorpsiyonun artan sıcaklıkla istemliliğinin azaldığı şeklinde yorumlanabilir. Ancak HD-2 hidrojeli için artan derişimle genel anlamda istemliliğin arttığını, HD-3 hidrojeli için ise bu anlamda tam bir düzenlilik olmadığı belirlenmiştir.

#### 4.6. Adsorpsiyon Kinetik Çalışma Sonuçları

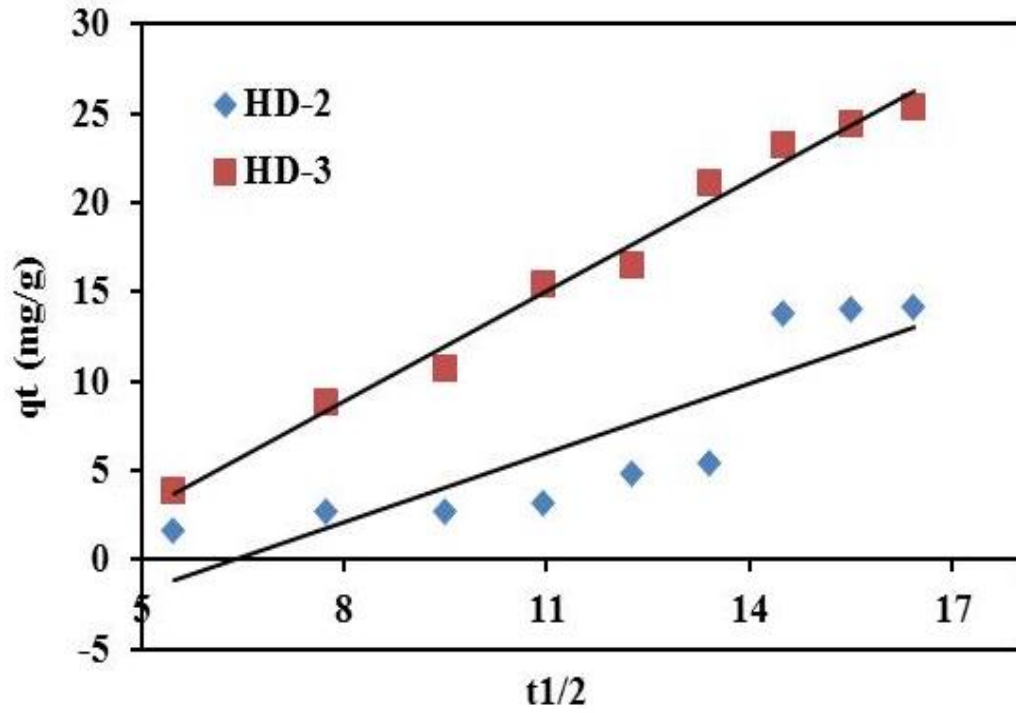
HD-2 ve HD-3 hidrojellerinin MO adsorpsiyonu için kinetik çalışma sonuçlarından elde edilen grafikler Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de verilmiştir. Bu grafikler yardımıyla bulunan kinetik değerler ise Tablo 4.4'de verildi.



Şekil 4.30. HD-2 ve HD-3 için yalancı 1. dereceden kinetik model (pH=9,  $C_{MO}$ = 50 ppm)



Şekil 4.31. HD-2 ve HD-3 için yalancı 2. dereceden kinetik model (pH=9,  $C_{MO}= 50$  ppm)



Şekil 4.32. HD-2 ve HD-3 için Parçacık içi difüzyon modeli (pH=9,  $C_{MO}= 50$  ppm)



**Tablo 4.4.** HD-2 ve HD-3 Hidrojellerinin MO Adsorpsiyonu İçin Kinetik Değerler

<b>Kinetik Model</b>		<b>Yalancı Birinci Dereceden</b>			
Adsorban	$C_i$ (ppm)	$q_{deneyysel}$ (mg/g)	$q_{teorik}$ (mg/g)	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$R^2$
HD-2	50	15,00	36,94	0,0133	0,7596
HD-3	50	25,50	68,03	0,018	0,855

<b>Kinetik Model</b>		<b>Yalancı İkinci Dereceden</b>			
Adsorban	$C_i$ (ppm)	$q_{deneyysel}$ (mg/g)	$q_{teorik}$ (mg/g)	$k_2$ (dk <sup>-1</sup> )	$R^2$
HD-2	-	-	-	-	0,0834
HD-3	50	25,50	16,53	0,0605	0,836

<b>Kinetik Model</b>		<b>Parçacık İçi Difüzyon</b>		
Adsorban	$C_i$ (ppm)	$q_{deneyysel}$ (mg/g)	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$R^2$
HD-2	50	15,00	1,2905	0,7577
HD-3	50	25,50	2,0517	0,9868

HD-2 ve HD-3 üzerine MO adsorpsiyonu için kinetik çalışma sonuçlarından elde edilen veriler Tablo 4.4'de verildi. Elde edilen sonuçlardan  $R^2$  değerleri kıyaslandığında HD-3 hidrojelinin MO adsorpsiyonunda incelenen tüm kinetik modellere HD-2'ye göre daha fazla uyduğu gözlemlendi. HD-3 hidrojelinin MO adsorpsiyonunda özellikle parçacık içi difüzyon modelinin etkin olduğu belirlendi. HD-2 hidrojelinin adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modellerinin uygun olduğu, yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygun olmadığı belirlendi. Bu sonuçlardan hidrojellerin her ikisi için de MO adsorpsiyonunda difüzyonun etkin olduğu sonucuna varıldı.



## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, [2-(Metakriloiloksi)etil]trimetilamonyum klorür monomeri ile Metakrilamit monomeri, N,N metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcı ve potasyum persülfat radikalik başlatıcı kullanılarak hazırlanan hidrojellerin boyar madde uzaklaştırılmasında kullanımları ve hazırlanan jellerin çeşitli ortamlarda ve boya çözeltisi içerisinde şişme davranışları incelendi.

FTIR spektrum sonuçlarına göre  $1149\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan C-O gerilmeleri,  $1475\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan C-H gerilmeleri ve  $1724\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan ester gerilme bandları HD-3 ve HD-5 hidrojellerinde ortak olarak bulunmaktadır. Bunun sebebi HD-3 ve HD-5 hidrojellerinin yapısında HD-1 hidrojelinin farklı olarak MAAM monomerinin bulunmasından kaynaklanmaktadır. HD-1 ve HD-3 hidrojelinin yapısında da HD-5 hidrojelinin farklı olarak  $1652\text{ cm}^{-1}$  deki amid gerilmesi mevcuttur. Bunun sebebiyse HD-5 hidrojelinin yapısında MOEAMCl monomerinin bulunmamasıdır.

Sentezlediğimiz hidrojellere ait SEM görüntülerinden, sadece MAAM monomerini yapısında bulduran HD-5 hidrojelinin yüzeyi pürüzsüz iken, yapıya MOEAMCl monomerinin girmesi ile yüzeyin pürüzlü ve düzgün olmaktan uzaklaştığı görüldü. Hidrojellerin bu pürüzlü yapı sayesinde yüksek boya tutma yeteneğine sahip olduğu söylenebilir.

Şişmeye pH etkisi incelendiğinde, HD-1 hidrojelinin pH=9'da (pH =2 için de pH=9'a yakın sonuç bulundu.) HD-2, HD-3, HD-4 ve HD-5 hidrojellerinin pH=2'de maksimum şişme gösterdiği ve genel olarak şişmenin artan pH ile azaldığı belirlendi.

Sentezlenen HD-2 ve HD-3 hidrojellerinin  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik sıcaklık değerine kadar şişme davranışına devam ettiği gözlemlendi.  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  de ise şişme yüzdesinde bir miktar azalma meydana geldi.

Hidrojeller NaCl varlığında çok az miktarda şişme davranışı gösterirken üre bulunan ortamda çok daha fazla şişme yüzdesine sahip oldular.

Adsorpsiyon için optimumu şartlar pH=9, süre 6 saat ve adsorban miktarı 0,1 g olarak belirlendi. Boya gideriminin 1000 ppm'e kadar arttığı (%97) bundan sonraki derişimlerde ise azalma meydana geldiği gözlemlendi. Sonuç olarak sentezlenen

hidrojellerin, MO‘ın geniş konsantrasyon aralığında yüksek çıkarılma yüzdesi (% 90-95) ile MO‘ın çıkarılmasında kullanılabilceği gözlendi. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi incelendi ve adsorpsiyonun ekzotermik olduğu sonucuna ulaşıldı.

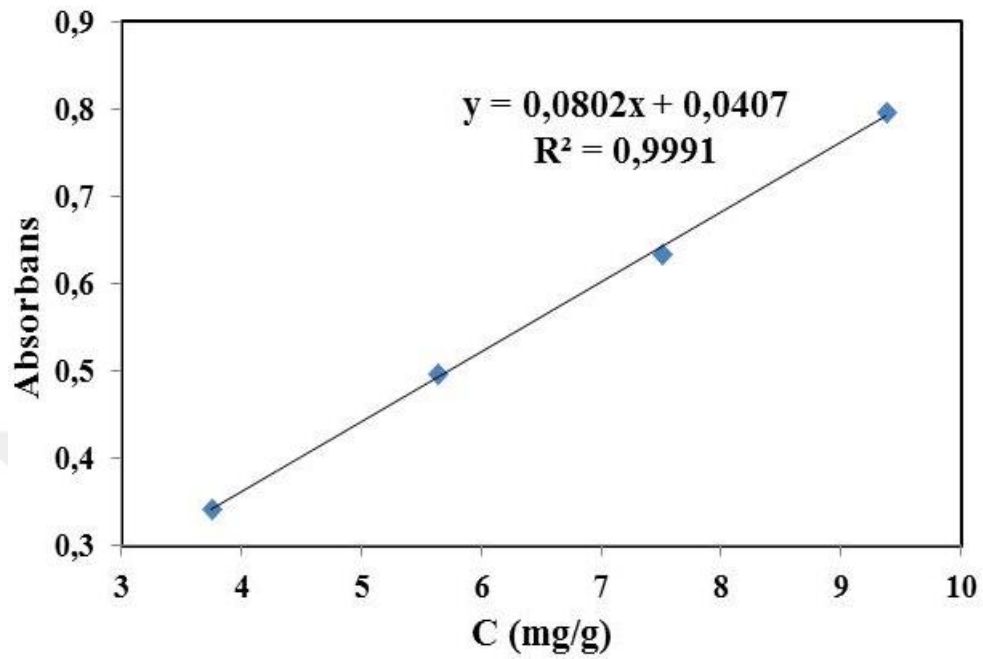
Her iki hidrojelin MO adsorpsiyonu için Freundlich izoterminin daha uygun model olduğu söylenebilir. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması yüzeyde yer alan adsorpsiyon merkezlerinin eşenerjili ve homojen olmadığı, MO adsorpsiyonun çok tabakalı bir adsorpsiyon olduğunu gösterir.

Çalışılan bütün derişimlerde entalpi( $\Delta H$ ) değerinin negatif çıkması her iki hidrojelin MO adsorpsiyonunun ekzotermik (ısı veren) olduğu anlamına gelir. Entropi( $\Delta S$ ) değerlerinin tamamının negatif olması adsorpsiyon sürecinde düzensizliğin azalması demektir. Gibbs serbest enerji( $\Delta G$ ) değerleri incelendiğinde ise, her iki hidrojel için artan sıcaklıkla Gibbs serbest enerjisinin arttığı görölmektedir. Bu durum her iki hidrojelde de adsorpsiyonun artan sıcaklıkla istemliliğinin azaldığı şeklinde yorumlanabilir. Ancak HD-2 hidrojeli için artan derişimle genel anlamda istemliliğin arttığını, HD-3 hidrojeli için ise bu anlamda tam bir düzenlilik olmadığı belirlenmiştir.

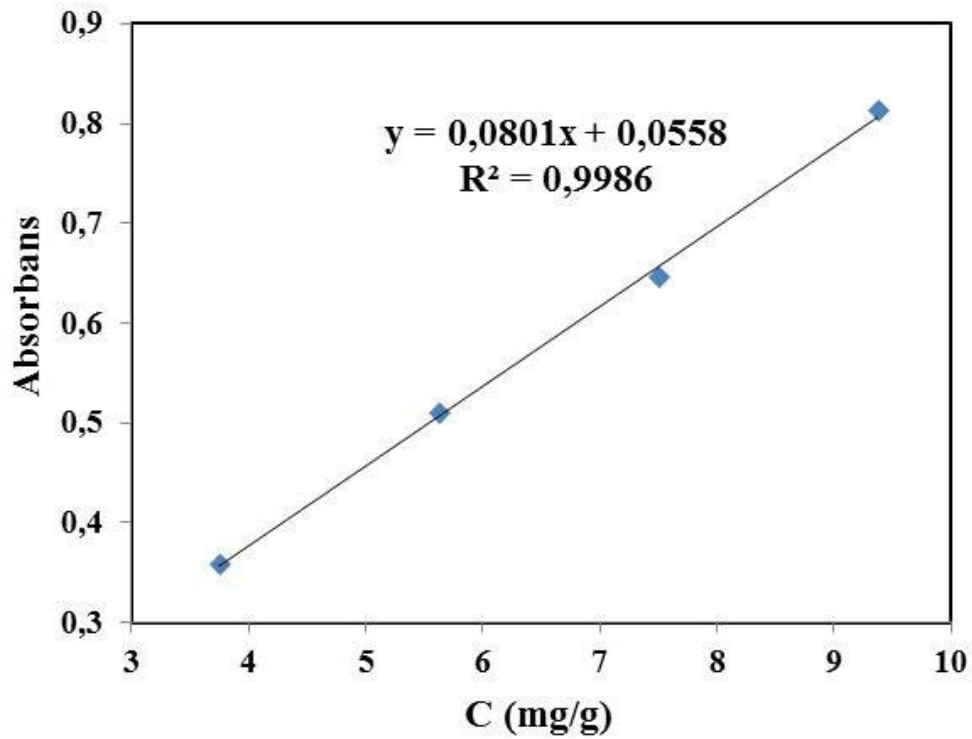
Adsorsiyonun kinetik çalışmalarından elde edilen  $R^2$  değerleri kıyaslandığında HD-3 hidrojelinin MO adsorpsiyonunda incelenen tüm kinetik modellere HD-2‘ye göre daha fazla uyduğu ve HD-3 hidrojelinin MO adsorpsiyonunda özellikle parçacık içi difüzyon modelinin etkin olduğu belirlendi. HD-2 hidrojelinin adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygun olmadığı belirlendi. Bu sonuçlardan hidrojellerin her ikisi için MO adsorpsiyonunda difüzyonun etkin olduğu sonucuna varıldı.

Sonuç olarak sentezlenen hidrojellerin, MO‘ın geniş konsantrasyon aralığında yüksek çıkarılma yüzdesi (% 90-95) ile MO‘ın çıkarılmasında kullanılabilceği gözlendi.

## EKLER



pH=7 Kalibrasyonu



pH =9 Kalibrasyonu

## KAYNAKLAR

1. Carlier, C., M., Barclay, S., J., Buckley, C., A., Treatment of Exhausted Reactive Dye bath Effluent Using Anaerobic Digestion: Laboratory and Full-Scale Trials, *Water SA* 22(3), 225-233, 1996.
2. Kayacan, S., Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
3. Kocaer, F.O., Alkan, U., Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1), 47-55, 2002.
4. Claus, H., Laccases and their occurrence in prokaryotes, *Archives of Microbiology*, 179, 145–150, 2003.
5. Taşar, Ş., Yüksel, Ş., Tunçel, N., Orhan, R., A study on acrylamide based gel and polymer composite gel synthesis, investigation of characterization of swelling shrinkage and removal of dye materials from aqueous solutions, *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2(1), 1-10, 2015.
6. Qui, Y., Park, K., Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53, 321-339, 2001.
7. Shapiro, J.M., Oyen, M.L., Hydrogel composite materials for tissue engineering scaffolds, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 65(4), 505-516, 2013.
8. Abou, Taleb, M.F., Ismail, S.A., El-Kelesh, N.A., Radiation synthesis and characterization of polyvinyl alcohol/methacrylic acid–gelatin hydrogel for vitro drug delivery. *Journal of Macromolecular Science, Part A.*, 46(2), 170-178, 2008.
9. Peppas, N., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H., Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and*

Biopharmaceutics, 50(1), 27-46, 2000.

10. Swami, S.N., Radiation synthesis of polymeric hydrogels for swelling-controlled drug release studies. Western Sydney University Thesis. Sydney, 2004.
11. Katime, I., Novoa, R., Zuluaga, F., Swelling kinetics and release studies of theophylline and aminophylline from acrylic acid/n-alkyl methacrylate hydrogels. *European Polymer Journal*, 37(7), 1465-1471, 2001.
12. Xue, S., Pei, D., vd. A simple and fast formation of biodegradable poly (urethane-urea) hydrogel with high water content and good mechanical property. *Polymer*, 99, 340-348, 2016.
13. Datta, A., Characterization of Polyethylene Glycol Hydrogels for Biomedical Applications, Master's Thesis, Louisiana State University, Citeseer , 2007.
14. Maldonado-Codina, C., Efron, N., Hydrogel lenses-material and manufacture: A review. *Optometry in Practice*, 4, 101-115, 2003.
15. Hoffman, A.S., Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, (64), 18-23, 2012.
16. Allen, P., Bennett, D., Williams, D., Water in methacrylates—I. Sorption and desorption properties of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-glycol dimethacrylate) networks. *European Polymer Journal*, 28(4), 347-352, 1992.
17. Brazel, C.S., Peppas, N.A., Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers. *Polymer*, 40(12), 3383-3398, 1999.
18. Dengre, R., Bajpai, M., Bajpai, S., Release of vitamin B12 from poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)-crosslinked polyacrylamide hydrogels: A kinetic study. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(11), 1706-1714, 2000.
19. Durmaz, S., Okay, O., Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based hydrogels: Synthesis and characterization. *Polymer*, 41(10), 3693-3704, 2000.

20. Ekici, S., Saraydin, D., Synthesis, characterization and evaluation of IPN hydrogels for antibiotic release. *Drug Delivery*, 11(6), 381-388, 2004.
21. Slaughter, B.V., Khurshid, S.S., vd., *Hydrogels in Regenerative Medicine*, *Advanced Materials*, 21, 3307–3329, 2009.
22. Üzüm, Ö.B., Karadağ, E., Swelling characterization of novel ternary semi IPNs:Acrylamide/1-vinylimidazole/PEG hydrogels. *Polymers for Advanced Thecnologies*, 18, 483-489, 2007.
23. Samaddara, P., Kumar, S., Kima K-H. *Polymer Hydrogels and Their Applications Toward Sorptive Removal of Potential Aqueous Pollutants*. *Polymer Reviews*, 59, 418–464, 2019.
24. Pal, K., Banthia, A., Majumdar, D., *Polymeric hydrogels: Characterization and biomedical applications*. *Designed Monomers and Polymers*, 12(3), 197-220, 2009.
25. Hennink, W.E., and Nostrum V.C.F., *Novel crosslinking methods to design hydrogels*, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 223-236, 2012.
26. Amini, A.A., Nair, L.S., *Injectable hydrogels for bone and cartilage repair*. *Biomedical Materials*, 7(2), 024105, 2012.
27. Sperinde, J.J., Griffith L.G., *Synthesis and characterization of enzymatically-cross-linked poly (ethylene glycol) hydrogels*. *Macromolecules*, 30(18), 5255-5264, 1997.
28. Musharib, K., Irene, M.C.Lo., *A Holistic Review of Hydrogel Applications in the Dsorptive Removal of Aqueous Pollutants: Recent Progress, Challenges, and Perspectives*, *Water Research*, 106, 259-271, 2016.
29. Pellá, M., ve ark., *Chitosan-Based Hydrogels, From Preparation to Biomedical Applications*, *Carbohydrate Polymer*.,196,233–245, 2018.
30. Wichterle, O., Lim, D., *Hydrophilic gels for biological use*. *Nature*, 185(4706), 117-118, 1960.
31. Caliceti, P., et al., *Controlled release of biomolecules from temperature-*



- sensitive hydrogels prepared by radiation polymerization. *Journal of Controlled Release*, 75(1), 173-181, 2001.
32. Gibas, I., Janik, H., Review, synthetic polymer hydrogels for biomedical applications. *Chemistry and Chemical Technology*, 4(4), 297-304, 2010.
  33. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Adsorption, Principles, Methodology and Applications by Powders and Porous Solids, Academic Press, Inc, New York., 1999.
  34. Demir, E. ve Yalçın, H., Adsorbentler: Sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7, 2, 70-79, 2014.
  35. Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.D., Cansaran-Duman, D., Aras, S ve Taylan-Özkan A. (Editör) *Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları*, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 4, 235-253, 2012.
  36. Ho, Y.S., Chiang, T.H. and Hsueh, Y.M., Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent, *Process Biochemistry*, 40, 119-124, 2005.
  37. Ho, Y.S., Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. *Water Research*, 37, 2323-2330, 2003.
  38. Aydın, S., Arsenat ve Arsenit iyonlarını Modifiye Edilmiş Beydelit, Zeolit ve sepiyolit Mineralleri ile Giderimi, Y.L.T., Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Gebze, 2010.
  39. Atkins, P., W., *Physical Chemistry*, Sixth Edition, Oxford Univ. Press, Tokyo, 1998. I. Baskı, Çeviri Editörleri: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., Bilim Yayıncılık, 2001.
  40. Xiuju, Yang, Liang, Ni, Synthesis of hybrid hydrogel of poly(AM-co-DADMAC)/silica sol and removal of methyl orange from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 194-200, 2012.
  41. Karthika, J.S. ve Vishalakshi, B., Novel stimuli responsive gellan gum-graft-poly(DMAEMA) hydrogel adsorbent for anionic dye, *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 648-655, 2015

42. Yixing, D., Yiheng, S., Zhou, L., Facile synthesis of polyamidoamine dendrimer gel with multiple amine groups as a super adsorbent for highly efficient and selective removal of anionic dyes, *Chemical Engineering Journal*, 351-360, 2019.
43. Alokour, M., Yilmaz, E., Photoinitiated synthesis of poly(poly(ethylene glycol) methacrylate-co-diethyl amino ethyl methacrylate) superabsorbent hydrogels for dye adsorption, *Journal of Applied Polymer Science*, 136, 47707-47723, 2019.
44. Mahida, V.P. ve Patel M.P., Superabsorbent amphoteric nanohydrogels: synthesis, characterization and dyes adsorption studies, *Chinese Chemical Letters*, 27, 471-474, 2016.
45. Liu, D., Yang, Y., Zhao, F., Adsorption Effect of Cetyltrimethyl-ammonium Bromide Modified Fly Ash on Methyl Orange Waste Water, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 409, 12006-12011, 2018.
46. Magdalena, C.S., Nichifor, M., Adsorption of anionic dyes on a cationic amphiphilic dextran hydrogel equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Colloid and Polymer Science*, 297, 45-57, 2018.
47. AbdulKarim-Talaq, M., Abdulhameed, A.S., Jawad, A.H., Box-Behnken design to optimize the synthesis of new crosslinked chitosan-glyoxal/TiO<sub>2</sub> nanocomposite Methyl orange adsorption and mechanism studies, *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 98–109, 2019.
48. Jian-Han, H., Ke-Long, H., vd., Adsorption of Rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 330, 55–61, 2008.
49. Shukla, N.B., Madras G., Adsorption of Anionic Dyes on a Reversibly Swelling Cationic Superabsorbent Polymer, *Journal of Applied Polymer Science*, 37929, 2013.
50. Üngören, H., Şelat Yapıcı  $\beta$ -dikarbonil grubu içeren polimerlerin sentezi ve

bazı ağır metallerin zenginleştirilmesinde kullanımının araştırılması, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.

51. Özyürek, C., Maleik Asit ve İtakonik Asit Esaslı Poli(2-Hidroksietil Metakrilat) Hidrojellerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uranil İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanımı., Doktora Tezi., Gazi Üniversitesi, Ankara, 2003.
52. Kartaca, S., Çapraz Bağlı Akrilik Hidrojellerinin Hazırlanışı ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi., İnönü Üniversitesi., 1994.
53. Hegazy, E.S.A., El-Aal, S. E. A., Taleb, M. F. A. and Dessouki, A. M., Radiation synthesis and characterization of Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylicacid) and Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylamide) hydrogels for some metal-ion separation, Journal of Applied Polymer Science, 92, 2642–2652, 2004.
54. Esposito, E., Cortesi, R., Nastruzzi, C., Gelatin microspheres: Influence of preparation parameters and thermal treatment on chemico-physical and biopharmaceutical properties, Biomaterials, 17, 2009–2020, 1996.
55. Rodriguez, D.E., Garcia, J.R., Vargos, E.R., Synthesis and swelling characteristics of semi-interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(acrylamide) and poly( $\gamma$ -glutamic acid) , Material Letters., 60, 1390-1393, 2006.
56. Bromberg, L.E., Ron, E.S., Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery, Advanced Drug Delivery Reviews, 31(3) 197-221, 1998.
57. Xu, F.J., Li, H., Li, J., Zhang, Z., Kang, E.T., Neoh, K.G., Pentablock copolymers of poly(ethylene glycol), poly((2-dimethyl amino)ethyl methacrylate) and poly(2-hydroxyethyl methacrylate) from consecutive atom transfer radical polymerizations for non-viral gene delivery. Biomaterials, 29, 3023-33, 2008.

58. Kaşgöz, H., Aminofunctionalized acrylamide-maleic acid hydrogels: Adsorption of indigo carmine., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 266, 44-50, 2005.
59. Xie, Y., Wang, A., Effects of Modified Vermiculite on Water Absorbency and Swelling Behavior of Chitosan-g-Poly(Acrylic Acid)/Vermiculite Superabsorbent Composite., *Journal of Composite Materials.*, 43, 2401-2417., 2009.
60. Hilal, N., M., Badawy, N.A., Mostafa, O.I., Elrefay H. M, Synthetic and application of a novel resin from waste foam packing for adsorption of Acid Orange 67 from aqueous solution. *Bulletin of the National Research Centre.*, 43, 58-76, 2019.
61. Mirzaeinejad, M., Mansoori, Y.A., New Dual Hydrophilic-Hydrophobic Acrylic Resin Containing Pyridine and 1,3,4-oxadiazole Moieties for Removal of Co(II) ions. *Polymer Bulletin.*, 76, 627-646, 2019.
62. Coşkun, R., Savcı, S., Delibaş, A., Fast removal of methylene blue (MB) with functionalized resin, *Journal of Macromolecular Science, Part a: Pure and Applied Chemistry*, 56(7), 697-707 2019.

## ÖZGEÇMİŞ

1992 Yılında Edirne’de doğan Hilal Nur DUYKOP İlk ve Ortaokulu Sivas Muzaffer Sarısözen İlköğretim okulunda ve Liseyi Yozgat’ın Şefaathli ilçesinde İsmail Yeşilyurt Çok Programlı Lisesinde tamamlamıştır.

2011 yılında kazandığı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümünden 2015 yılında mezun olmuştur. 2017 yılında Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başlamıştır. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ danışmanlığında hazırladığı “Katyonik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Anyonik Boya Gideriminde Kullanımı” başlıklı teziyle 2020 yılında mezun olmuştur.

### **İletişim Bilgileri**

Adres: Ferahfaki Mah. Ova Bağları Cad. TOKİ Konutları F10B-1 Ayaş / ANKARA

Telefon:05428345538

e-posta:hilal\_nur\_duykop@hotmail.com